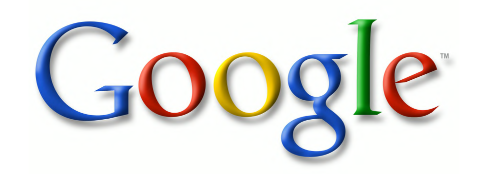


This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.

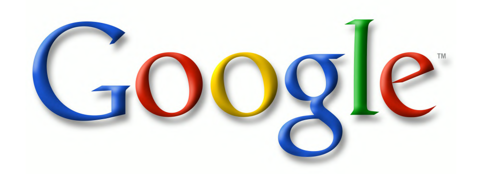
+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.

+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.

+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at `http://books.google.com/`



Über dieses Buch

Dies ist ein digitales Exemplar eines Buches, das seit Generationen in den Regalen der Bibliotheken aufbewahrt wurde, bevor es von Google im Rahmen eines Projekts, mit dem die Bücher dieser Welt online verfügbar gemacht werden sollen, sorgfältig gescannt wurde.

Das Buch hat das Urheberrecht überdauert und kann nun öffentlich zugänglich gemacht werden. Ein öffentlich zugängliches Buch ist ein Buch, das niemals Urheberrechten unterlag oder bei dem die Schutzfrist des Urheberrechts abgelaufen ist. Ob ein Buch öffentlich zugänglich ist, kann von Land zu Land unterschiedlich sein. Öffentlich zugängliche Bücher sind unser Tor zur Vergangenheit und stellen ein geschichtliches, kulturelles und wissenschaftliches Vermögen dar, das häufig nur schwierig zu entdecken ist.

Gebrauchsspuren, Anmerkungen und andere Randbemerkungen, die im Originalband enthalten sind, finden sich auch in dieser Datei – eine Erinnerung an die lange Reise, die das Buch vom Verleger zu einer Bibliothek und weiter zu Ihnen hinter sich gebracht hat.

Nutzungsrichtlinien

Google ist stolz, mit Bibliotheken in partnerschaftlicher Zusammenarbeit öffentlich zugängliches Material zu digitalisieren und einer breiten Masse zugänglich zu machen. Öffentlich zugängliche Bücher gehören der Öffentlichkeit, und wir sind nur ihre Hüter. Nichtsdestotrotz ist diese Arbeit kostspielig. Um diese Ressource weiterhin zur Verfügung stellen zu können, haben wir Schritte unternommen, um den Missbrauch durch kommerzielle Parteien zu verhindern. Dazu gehören technische Einschränkungen für automatisierte Abfragen.

Wir bitten Sie um Einhaltung folgender Richtlinien:

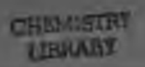
+ *Nutzung der Dateien zu nichtkommerziellen Zwecken* Wir haben Google Buchsuche für Endanwender konzipiert und möchten, dass Sie diese Dateien nur für persönliche, nichtkommerzielle Zwecke verwenden.
+ *Keine automatisierten Abfragen* Senden Sie keine automatisierten Abfragen irgendwelcher Art an das Google-System. Wenn Sie Recherchen über maschinelle Übersetzung, optische Zeichenerkennung oder andere Bereiche durchführen, in denen der Zugang zu Text in großen Mengen nützlich ist, wenden Sie sich bitte an uns. Wir fördern die Nutzung des öffentlich zugänglichen Materials für diese Zwecke und können Ihnen unter Umständen helfen.
+ *Beibehaltung von Google-Markenelementen* Das "Wasserzeichen" von Google, das Sie in jeder Datei finden, ist wichtig zur Information über dieses Projekt und hilft den Anwendern weiteres Material über Google Buchsuche zu finden. Bitte entfernen Sie das Wasserzeichen nicht.
+ *Bewegen Sie sich innerhalb der Legalität* Unabhängig von Ihrem Verwendungszweck müssen Sie sich Ihrer Verantwortung bewusst sein, sicherzustellen, dass Ihre Nutzung legal ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass ein Buch, das nach unserem Dafürhalten für Nutzer in den USA öffentlich zugänglich ist, auch für Nutzer in anderen Ländern öffentlich zugänglich ist. Ob ein Buch noch dem Urheberrecht unterliegt, ist von Land zu Land verschieden. Wir können keine Beratung leisten, ob eine bestimmte Nutzung eines bestimmten Buches gesetzlich zulässig ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass das Erscheinen eines Buchs in Google Buchsuche bedeutet, dass es in jeder Form und überall auf der Welt verwendet werden kann. Eine Urheberrechtsverletzung kann schwerwiegende Folgen haben.

Über Google Buchsuche

Das Ziel von Google besteht darin, die weltweiten Informationen zu organisieren und allgemein nutzbar und zugänglich zu machen. Google Buchsuche hilft Lesern dabei, die Bücher dieser Welt zu entdecken, und unterstützt Autoren und Verleger dabei, neue Zielgruppen zu erreichen. Den gesamten Buchtext können Sie im Internet unter `http://books.google.com` durchsuchen.



UC-NRLF
B 3 959 086



LIBRARY
OF THE
UNIVERSITY OF CALIFORNIA.

Class





Band 38. *Heft 1.*

Zeitschrift

für

Anorganische Chemie.

Begründet von **Gerhard Krüss.**

Unter Mitwirkung von

R. Abegg-Breslau, J. M. van Bemmelen-Leiden, M. Berthelot-Paris, G. Bodländer-Braunschweig, B. Brauner-Prag, F. W. Clarke-Washington, A. Classen-Aachen, P. T. Cleve-Upsala, W. Crookes-London, A. Ditte-Paris, C. Friedheim-Bern, W. Gibbs-Newport, F. Haber-Karlsruhe, W. Hempel Dresden, J. H. van't Hoff-Berlin, S. M. Jörgensen-Kopenhagen, F. Kehrmann-Frankfurt a. M., K. Kraut-Hannover, F. W. Küster-Clausthal, G. Lunge-Zürich, J. W. Mallet-Virginia, D. Mendelejeff-St. Petersburg, H. Moissan-Paris, L. Mond-London, W. Nernst-Göttingen, A. Piccini-Florenz, Th. W. Richards-Cambridge, Mass., H. W. Bakhuis Roozeboom-Amsterdam, H. E. Roscoe-London, A. Rosenheim-Berlin, K. Seubert-Hannover, W. Spring-Lüttich, G. Tammann-Göttingen, T. E. Thorpe-London, A. Werner-Zürich u. anderen Fachgenossen

herausgegeben von

Richard Lorenz
in Zürich.

Hamburg und Leipzig.
Verlag von Leopold Voss.

Ausgegeben am 2. Januar 1904. — Die Zeitschrift erscheint in zwanglosen Heften von verschiedenem Umfang. Abonnementspreis für einen Band (ca. 30 Bogen) M. 12.—. Einzelpreis dieses Heftes M. 4.—.

Inhalt.

Bei der Redaktion eingegangene Arbeiten (bis 11. Dezember 1903):

Erich Brunner, Die Dichten geschmolzener Salze und das chemische Gleichgewicht ihrer Mischungen. (26. November 1903.)

W. Plotnikow, Über die Verbindung von Aluminiumbromid mit Brom, Äthylbromid und Schwefelkohlenstoff. (26. November 1903.)

A. Skrabal, Über die Darstellung zweier Natriumferrisulfate. (26. Nov. 1903.)

W. Wild, Über die Bestimmung des Atomgewichts seltener Erden. (28. Nov. 1903.)

M. Schlötter, Über die Reduktion von Alkalijodaten und Chloraten mit Hydrazinsulfat. (1. Dezember 1903.)

J. Traube, Theorie des kritischen Zustandes. Verschiedenheit der gasförmigen und flüssigen Materie. (2. Dezember 1903.)

S. Motylewski, Über Kapillaritätskonstanten und spezifische Gewichte beim Schmelzpunkt und Methode einer kapillaren Löslichkeitsbestimmung. (2. Dezember 1903.)

E. Schäfer, Beiträge zur Kenntnis der Wolframverbindungen. (5. Dezbr. 1903.)

G. Pickel, Über die Einwirkung von Ozon auf Wasserstoff. (7. Dezbr. 1903.)

*K. Seubert, Bericht des internationalen Atomgewichtsausschusses für 1904. (10. Dezember 1903.)

Bohuslav Brauner und I. Picek, Saure Sulfate der seltenen Erden (Erdschwefelsäuren). (11. Dezember 1903.)

P. Rohland, Über einen Erhärtungsvorgang des Baryumsulfates. (Vorläufige Mitteilung.) (11. Dezember 1903.)

E. Petersen, Über einige Cyanverbindungen von Vanadin. (11. Dezbr. 1903.)

Die mit * bezeichneten sind bereits in diesem Hefte erschienen.

Zeitschrift

für

Anorganische Chemie.

Begründet von **Gerhard Krüss.**

Unter Mitwirkung von

R. Abegg-Breslau, J. M. van Bemmelen-Leiden, M. Berthelot-Paris, G. Bodländer-Braunschweig, B. Brauner-Prag, F. W. Clarke-Washington, A. Classen-Aachen, P. T. Cleve-Upsala, W. Crookes-London, A. Ditte-Paris, C. Friedheim-Bern, W. Gibbs-Newport, F. Haber-Karlsruhe, W. Hempel-Dresden, J. H. van't Hoff-Berlin, S. M. Jörgensen-Kopenhagen, F. Kehrmann-Frankfurt a. M., K. Kraut-Hannover, F. W. Küster-Clausthal, G. Lunge-Zürich, J. W. Mallet-Virginia, D. Mendelejeff-St. Petersburg, H. Moissan-Paris, L. Mond-London, W. Nernst-Göttingen, A. Piccini-Florenz, Th. W. Richards-Cambridge, Mass., H. W. Bakhuis Roozeboom-Amsterdam, H. E. Roscoe-London, A. Rosenheim-Berlin, K. Seubert-Hannover, W. Spring-Lüttich, G. Tammann-Göttingen, T. E. Thorpe-London, A. Werner-Zürich und anderen Fachgenossen

herausgegeben von

Richard Lorenz
in Zürich.

Achtunddreifsigster Band.

Hamburg und Leipzig.
Verlag von Leopold Voss.
1904.

Z37
v,38
CHEMISTRY
LIBRARY

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

Inhalts-Verzeichnis.

Original-Abhandlungen.

Heft 1.

Ausgegeben am 2. Januar 1904.

Heft 2.

Ausgegeben am 18. Januar 1904.

Heft 3.

Ausgegeben am 2. Februar 1904.

Heft 4.

Ausgegeben am 17. Februar 1904.

Bericht des Internationalen Atomgewichts-Ausschusses.

Der Internationale Atomgewichts-Ausschuſs[1] beehrt sich folgenden Bericht zu unterbreiten:

In der Atomgewichtstabelle für 1904 haben gegenüber jener von 1903 nur zwei Abänderungen Aufnahme gefunden. Das Atomgewicht des Cäsiums hat entsprechend den neuen Bestimmungen von Richards und Archibald, das des Ceriums in Übereinstimmung mit den Messungen Brauners einen etwas anderen Wert erhalten. Der Wert für Lanthan ist noch streitig und jede Änderung würde hier verfrüht sein. Die gleiche Überlegung drängt sich hinsichtlich des Jodes auf; Ladenburg hat zwar gezeigt, daſs der gewöhnlich für Jod angenommene Wert wahrscheinlich zu niedrig ist, aber da Untersuchungen über diesen Gegenstand auch anderweitig noch im Gange sind, so wäre es unklug, vor deren Abschluſs irgend eine Änderung vorzuschlagen.

Von den in unserer Tabelle aufgeführten Atomgewichtswerten sind bekanntlich noch manche andere mehr oder minder unsicher. Dies gilt namentlich für die selteneren Elemente, wie Gallium, Indium, Niobium, Tantal etc. Aber auch manche der häufigeren Elemente bedürfen der Revision und wir möchten die Aufmerksamkeit auf einige wenige von diesen hinlenken. Von den Atomgewichten der Metalle und Metalloide sind es diejenigen von Quecksilber, Zinn, Wismut und Antimon, die aufs neue bestimmt werden sollten, da die vorliegenden Daten nicht die genügende Übereinstimmung zeigen. Ebenso verdient Palladium Beachtung wegen der Widersprüche zwischen den verschiedenen Beobachtern, und viel-

[1] Die seitherigen Mitglieder des Ausschusses können zu ihrer Freude mitteilen, daſs Professor Henri Moissan dem Ausschuſs beigetreten ist; sie sind überzeugt, daſs dieser Zuwachs die allgemeine Zustimmung findet.

leicht auch Vanadin, für welches nur wenige Angaben vorliegen. Unter den Nichtmetallen ist namentlich der Phosphor vernachlässigt worden, und unsere Kenntnis des Atomgewichtes des Siliciums gründet sich nur auf eine einzige Beziehung, so dafs namentlich im letzteren Falle weitere Bestätigungen sehr erwünscht wären. Hinsichtlich aller dieser Elemente würden neue Untersuchungen sehr nützlich sein.

Auf noch einen anderen Punkt dürfen wir hier wohl die Aufmerksamkeit lenken. Manche der Beziehungen, die als Grundlage für Atomgewichtsberechnungen dienen, sind mittels Verfahren gefunden, bei denen starke Säuren in Glasgefäfsen zur Anwendung gelangten. In solchen Fällen kommt aber die Löslichkeit des Glases sehr in Betracht, selbst dann, wenn eine Überführung von Substanz von einem Gefäfs in ein anderes nicht stattgefunden hat. Eine geringe Umwandlung von Silikat in Chlorid beispielsweise würde hier eine Gewichtszunahme zur Folge haben können und so einen Fehler in die Bestimmung hineintragen. Solche Fehler sind ja zweifellos sehr gering, aber gleichwohl sollten sie nicht vernachlässigt werden. Jetzt, wo Gefäfse aus reinem Siliciumdioxyd (sogenanntes „Quarzglas") für den Gebrauch zugänglich geworden sind, können solche sehr wohl statt des gewöhnlichen Glases bei Operationen für Atomgewichtsbestimmungen Verwendung finden. Eine Untersuchung über die gegenseitigen Vorzüge der beiden Glassorten ist höchst wünschenswert.

Der Atomgewichts-Ausschufs:

F. W. Clarke, H. Moissan,
K. Seubert, T. E. Thorpe.

1904.

Internationale Atomgewichte.

		O = 16	H = 1
Aluminium	Al	27.1	26.9
Antimon	Sb	120.2	119.3
Argon	A	39.9	39.6
Arsen	As	75.0	74.4
Baryum	Ba	137.4	136.4
Beryllium	Be	9.1	9.03
Blei	Pb	206.9	205.35
Bor	B	11	10.9
Brom	Br	79.96	79.36
Cäsium	Cs	132.9	131.9
Calcium	Ca	40.1	39.8
Cerium	Ce	140.25	139.2
Chlor	Cl	35.45	35.18
Chrom	Cr	52.1	51.7
Eisen	Fe	55.9	55.5
Erbium	Er	166	164.8
Fluor	F	19	18.9
Gadolinium	Gd	156	155
Gallium	Ga	70	69.5
Germanium	Ge	72.5	71.9
Gold	Au	197.2	195.7
Helium	He	4	4
Indium	In	114	113.1
Iridium	Ir	193.0	191.5
Jod	J	126.85	125.90
Kadmium	Cd	112.4	111.6
Kalium	K	39.15	38.86
Kobalt	Co	59.0	58.56
Kohlenstoff	C	12.00	11.91
Krypton	Kr	81.8	81.2
Kupfer	Cu	63.6	63.1
Lanthan	La	138.9	137.9
Lithium	Li	7.03	6.98
Magnesium	Mg	24.36	24.18
Mangan	Mn	55.0	54.6
Molybdän	Mo	96.0	95.3
Natrium	Na	23.05	22.88
Neodym	Nd	143.6	142.5
Neon	Ne	20	19.9
Nickel	Ni	58.7	58.3
Niobium	Nb	94	93.3

		O = 16	H = 1
Osmium	Os	191	189.6
Palladium	Pd	106.5	105.7
Phosphor	P	31.0	30.77
Platin	Pt	194.8	193.3
Praseodym	Pr	140.5	139.4
Quecksilber	Hg	200.0	198.5
Radium	Ra	225	223.3
Rhodium	Rh	103.0	102.2
Rubidium	Rb	85.4	84.8
Ruthenium	Ru	101.7	100.9
Samarium	Sa	150	148.9
Sauerstoff	O	16.00	15.88
Scandium	Sc	44.1	43.8
Schwefel	S	32.06	31.83
Selen	Se	79.2	78.6
Silber	Ag	107.93	107.12
Silicium	Si	28.4	28.2
Stickstoff	N	14.04	13.93
Strontium	Sr	87.6	86.94
Tantal	Ta	183	181.6
Tellur	Te	127.6	126.6
Terbium	Tb	160	158.8
Thallium	Tl	204.1	202.6
Thorium	Th	232.5	230.8
Thulium	Tu	171	169.7
Titan	Ti	48.1	47.7
Uran	U	238.5	236.7
Vanadin	V	51.2	50.8
Wasserstoff	H	1.008	1.000
Wismut	Bi	208.5	206.9
Wolfram	W	184.0	182.6
Xenon	X	128	127
Ytterbium	Yb	173.0	171.7
Yttrium	Y	89.0	88.3
Zink	Zn	65.4	64.9
Zinn	Sn	119.0	118.1
Zirkonium	Zr	90.6	89.9

Bei der Redaktion eingegangen am 10. Dezember 1903.

Über das Wassergasgleichgewicht in der Bunsenflamme und die chemische Bestimmung von Flammentemperaturen.

Von

F. Haber und F. Richardt.

Mit 4 Figuren im Text.

§ 1. Thema.

Diese Mitteilung stellt einen Versuch dar, in die Vorgänge in brennenden Flammen vom Standpunkte der physikalischen Chemie aus einzudringen. Der Versuch stützt sich auf die älteren chemischen Erfahrungen über die Flammengase, auf die Temperaturmessungen in Flammen und die physikochemischen Beziehungen der Flammengase zueinander, die wir in Kürze das Wassergasgleichgewicht nennen können. Der Rahmen der Untersuchung ist vorerst auf Leuchtgas und Leuchtgaskohlensäuregemische beschränkt worden, die mit Luft verbrannt wurden. Die Resultate erschöpfen deshalb den Gegenstand nicht, sie lehren vielmehr nur, dafs ein neuer Weg zum Studium der Flammentemperatur und des Wassergasgleichgewichts mit Erfolg begangen werden kann.[1]

§ 2. Ältere Untersuchungen über die Reaktion in der Bunsenflamme.

Nachdem Robert Bunsen anfang der fünfziger Jahre den nach ihm benannten Brenner angegeben hatte, ermittelte Lunge[2] (1859) die Zusammensetzung der aus der Brennermündung emporsteigenden Gas-Luftmischung, welche er zu

31.78 % Leuchtgas und
68.13 „ Luft

[1] Seit einer Reihe von Jahren sind auf Veranlassung von Herrn Geh. Hofrat Dr. H. Bunte Untersuchungen über Wassergasfragen im hiesigen chemisch-technischen Institut ausgeführt worden. Auf die Ergebnisse, welche für die vorliegende Arbeit von Belang sind, ist in § 5 hingewiesen. Den hier behandelten Ausschnitt des Gebietes konnte ich dank der freundlichen Einwilligung und Förderung von Herrn Bunte zunächst mit Herrn Richardt experimentell angehen und danach mit Herrn Allner in einer Arbeit weiter studieren, die noch nicht abgeschlossen ist. Haber.

[2] *Lieb. Ann.* 112 (1859), 209.

fand. Die Untersuchung der Gase in der Flamme selbst hat BLOCHMANN[1] einige Jahre später (1873) mit Hilfsmitteln ausgeführt, die früher HILGARD[2] (1854) zur Untersuchung vom Dochte brennender Leuchtflammen und LANDOLT[3] (1856) zum Studium der leuchtenden Gasflamme benutzt hatten.

Unterscheiden wir bei der Bunsenflamme in gewohnter Weise zwischen 1. dem inneren grünen Kegel, 2. dem fahlblauen Mantel, 3. dem Raume zwischen beiden, so war es vornehmlich die Zusammensetzung der Gase im Zwischenraume der Kegel, die BLOCHMANNS Interesse in Anspruch nahm. Er aspirierte die Gase durch ein Platinröhrchen, das er in das Flammeninnere brachte und fand folgende Zusammensetzung:

$$
\begin{array}{lrl}
H_2 & = 3.49 & \text{ccm} \\
CH_4 & = 1.23 & ,, \\
CO & = 2.76 & ,, \\
N_2 & = 83.47 & ,, \\
CO_2 & = 9.05 & ,, \\
H_2O & = 25.31 & ,, \\
\hline
 & 125.31 & \text{ccm.}
\end{array}
$$

Die Analyse zeigt, dafs der Sauerstoff der Primärluft im inneren Flammenkegel vollkommen verzehrt wird und ein Gemenge entsteht von H_2, CO, CO_2, H_2O, also wie wir es heute ausdrücken, ein Gemisch der vier Teilnehmer des Wassergasgleichgewichtes, welche durch die folgende Gleichung miteinander verknüpft sind:

$$CO_2 + H_2 \rightleftarrows CO + H_2O.$$

Aufserdem finden wir eine bedeutende Menge Stickstoff und etwas Methan. Letzteres ist der bei weitem am schwersten verbrennliche Bestandteil des Leuchtgases. Dieser Umstand spricht sich in der Tatsache aus, dafs die Verbrennung sowohl in Flammen, die gegen kalte Flächen schlagen, als auch bei Explosionen in Gasmotoren, wie von F. HABER[4] erwiesen wurde, neben CO, H_2 stets etwas CH_4 ergibt. Es liegt deshalb nahe, das Methan auch hier als einen unverbrannten Rest des ursprünglichen Gases aufzufassen.

---

[1] *Lieb. Ann.* **168** (1873), 295.
[2] *Lieb. Ann.* **92** (1854), 129.
[3] *Pogg. Ann.* **99** (1856), 389.
[4] *Journ. f. Gasbeleuchtung* **1896**, 81 u. 99 und Habilitationsschrift 1896, München bei R. OLDENBOURG.

Ob es mit den anderen anwesenden Gasen durch reversible Reaktionen verknüpft ist, mag aber dahingestellt bleiben. In dem äufseren Flammenkegel tritt eine vollständige Verbrennung zu CO_2 und H_2O ein.

Die BLOCHMANNschen Resultate haben weitere Untersuchungen auf dem von ihm beschrittenen Wege nicht hervorgerufen. Die zahlreichen sonstigen chemischen Studien an Gasflammen, welche wir besitzen, haben andere Themata. Entweder handelt es sich um das Entleuchten und Leuchten von Gasflammen wie bei KERSTEN[1], WIBEL[2], HEUMANN[3] und in neuerer Zeit SMITHELLS[4] und LEWES[5], oder um den qualitativen Nachweis von Spuren gewisser Gase, die BLOCHMANN nicht wahrgenommen hatte. So fand LÜDEKIND[6] in Kohlenwasserstoffflammen Cyan, BERTHELOT[7] Acetylen und VON THAN[8] eine spärliche Ozonbildung.

§ 3. Die Explosionen mit unzureichendem Sauerstoff.

Die BLOCHMANNsche Methode, mit Röhren Gase aus dem Flammeninneren zu saugen, hatte im Hinblick auf die damit verbundene Deformation der Flamme, die möglichen Störungen durch das Material des Rohres und andere Umstände wenig anziehendes. Es erschien viel vorteilhafter, die im inneren Kegel der Flamme eintretende Veränderung auf anderem Wege hervorzurufen, um sie der Beobachtung mit geringerer Gefahr von Störungen unterwerfen zu können.

Betrachtet man den inneren Kegel einer Bunsenflamme als eine Explosion, bei der das explodierende Gasgemisch mit derselben Geschwindigkeit vorwärts strömt, mit der die Explosion zurück-

---

[1] KERSTEN, Über die Natur des Leuchtens der Flamme. *Erdmanns Journ.* **84** (1861), 290.

[2] WIBEL, Die Ursache des Leuchtens und Nichtleuchtens kohlenstoffhaltiger Flammen. *Ber. deutsch. chem. Ges.* 8 I (1875), 226.

[3] HEUMANN, Zur Theorie leuchtender Flammen. *Ber. deutsch. chem. Ges.* 8 I (1875), 745 und *Lieb. Ann.* **181**, 129; **182**, 1; **183**, 102; **184** (1876), 206.

[4] SMITHELLS, *Journ. Chem. Soc.* **61** (1892), 217. Vergl. auch SMITHELLS und DENT, *Journ. Chem. Soc.* **66** (1894), 603.

[5] LEWES, The Luminosity of Coalgasflames. *Journ. Chem. Soc.* **61** (1892), 323.

[6] *Lieb. Ann.* **247** (1888), 122. Vergl. KUNZ-KRAUSE, *Zeitschr. angew. Chem.* **1901**, 652.

[7] Vergl. RIETH, *Zeitschr. f. Chemie*, N. F., **3** (1867), 598

[8] *Journ. prakt. Chem.* **109** (1870), 415.

schreitet, so liegt der Gedanke nahe, die Vorgänge in diesem Kegel dadurch nachzuahmen, dafs man das Gas im Eudiometer explodieren läfst, wobei umgekehrt wie in der brennenden Flamme die Explosionsflamme fortschreitet und das Gas ruht. Derartige Explosionen hatte BUNSEN[1] schon 1853 mit Kohlenoxyd-Wasserstoff-Knallgas unternommen und das merkwürdige Gesetz der sprungweisen Änderung der Sauerstoffverteilung zwischen Wasserstoff und Kohlenoxyd wahrzunehmen geglaubt. E. VON MEYER[2] (1874) deutete zunächst eigene Beobachtungen in demselben Sinne. Dann wies HORSTMANN[3] (1877) nach, dafs BUNSENS Ergebnisse durch den Umstand entstellt waren, dafs in dem von ihm verwendeten Gase Wasserdampf in wechselnden Mengen vorhanden war. Die Berücksichtigung desselben ergab, dafs nicht sprungweise, sondern stetige Veränderungen eintraten und dafs das Massenwirkungsgesetz den Vorgang regierte.

Der HORSTMANNsche Standpunkt, den BUNSEN und E. VON MEYER nach erneuter Prüfung anerkannten, läfst sich dahin kennzeichnen, dafs sich bei der Explosion das Wassergasgleichgewicht herstellt gemäfs dem Ausdruck:

$$\frac{[H_2O] \times [CO]}{[CO_2] \times [H_2]} = K.$$

K bezeichnet die Gleichgewichtskonstante. In [ ] geschlossene chemische Symbole bedeuten die Konzentration des betreffenden Stoffes. Das Verhältnis der Konzentrationen ist im vorliegenden Falle das der Partialdrucke und das der Volumprozente.

Der Wert von K ändert sich der Theorie nach im vorliegenden Falle nur mit der Temperatur, nicht mit dem Druck. Die Änderung mit der Temperatur wird bedingt und bestimmt durch den Gang, den die Wärmetönung der Wassergasreaktion mit der Temperatur aufweist. Dieser Gang wiederum hängt ab von den spezifischen Wärmen der beteiligten Gase und ihrer Änderung mit der Temperatur. Die Kenntnis von der Änderung der spezifischen Wärmen mit der Temperatur fehlte zu der Zeit, als HORSTMANN diese Gleichgewichtsfragen studierte. Er konnte deshalb den Gang

[1] *Lieb. Ann.* 85 (1853), 136; vergl. auch *Pogg. Ann.* **46**, 193; ferner „Gasometr. Methoden", 2. Aufl., S. 353, 1877.

[2] *Kolbes Journ. f. prakt. Chem.* 10 (1874), 273; 13 (1876), 121; 18 (1878), 290.

[3] *Ber. deutsch. chem. Ges.* 10 (1877), 1627; ferner *Lieb. Ann.* **190** (1878), 228; vergl. auch LANGLOIS, *Ann. Chim. Phys.* [3] 51 (1857), 26 und E. VICAIRE, *Ann. Chim. Phys.* [4] 19 (1870), 148.

von K mit der Temperatur nicht theoretisch festlegen. MALLARD und LE CHATELIER bestimmten in den achtziger Jahren den Gang der spezifischen Wärme der Gase bis zu hohen Temperaturen. Sie arbeiteten derart, daſs sie durch einen Indikator die Explosionsdrucke feststellten, die auftraten, wenn eine Gasmasse von bekannter Verbrennungswärme und Zusammensetzung explodiert wurde. Aus diesen Drucken lieſsen sich die spezifischen Wärmen der Gase leicht berechnen. Später gaben sie diese Methode auf und gewannen eine Grundlage, die sie für verläſslicher ansahen in Messungen von Explosionsdrucken bei Sprengstoffen, bei denen Stauchung von Kupferzylindern das Druckmaſs abgab.[1] In neuester Zeit hat LANGEN[2] (1903) das Thema nach der von MALLARD und LE CHATELIER aufgegebenen Methode der manometrischen Bestimmung des Druckes explodierender Gase mit verfeinerten Hilfsmitteln wieder bearbeitet. Es ist ihm anscheinend entgangen, daſs MALLARD und LE CHATELIER von ihrer ursprünglichen Methode abgegangen sind, und er hat deshalb nicht erörtert, wie weit die späteren Werte der französischen Forscher prinzipielle Vorzüge haben. Wir stützen uns auf diese späteren Werte von MALLARD und LE CHATELIER, führen aber zum Vergleich LANGENS Daten und die mit deren Benutzung berechneten Resultate an, die durchweg schlechter stimmen. Die Resultate von MALLARD und LE CHATELIER erlaubten HOITSEMA[3] (1898), den Gang der Gleichgewichtskonstanten mit der Temperatur aus den HORSTMANNschen Zahlen zu berechnen. Die Grundlage seiner Rechnung ist die Wärmetönung nach BERTHELOT:

$$CO_2 + H_2 = CO + H_2O - 10100 \text{ Kal.}$$

Mit Hilfe der Daten von MALLARD und LE CHATELIER für die spezifischen Wärmen bei konstantem Druck:

$$c = 6.76 + 0.00122\,t \text{ für permanente Gase}$$
$$c_{,} = 7.78 + 0.00286\,t \text{ für Wasserdampf}$$
$$c_{,,} = 8.5 + 0.00387\,t \text{ für Kohlensäure,}$$

[1] Beibl. zu *Wied. Ann.* **14**, 364, vergl. dazu *Compt. rend.* **107** (1888), 96. Einen Aufsatz von v. IHERING (*Journ. f. Gasbel.* **1901**, 66 und 286) wollen wir hier lediglich darum nennen, weil WHITE und TRAVER sich seiner Angaben gelegentlich bedient haben.

[2] Mitteilungen über Forschungsarbeiten auf dem Gebiete des Ing.-Wesens. Heft 8, S. 1—54, (1903). Die von Herrn LANGEN zur Stütze seiner Werte angezogene Messung von STEVENS (*Drudes Ann. d. Phys.* **7** [1902], 309) paſst nicht weniger auch zu den Werten von MALLARD und LE CHATELIER.

[3] *Zeitschr. phys. Chem.* **25** (1898), 686.

folgt aus der BERTHELOTschen Messung der Zusammenhang der Wärmetönung Q der Wassergasreaktion mit der Temperatur zu:

$$Q = 10232 - 0.1685\,T - 0.00101\,T^2 \quad (T \text{ in absoluter Zählung}).$$

Damit ist Q als Funktion von T gegeben und es kann die Abhängigkeit der Gleichgewichtskonstante von der Temperatur mittels der Gleichung der Reaktionsisochore nach VAN'T HOFF[1] festgelegt werden. Die Ausführung der Rechnung durch LUGGIN[2] und neuerdings HAHN[3] führt mit Einsetzung dekadischer Logarithmen auf den Ausdruck:

$$\lg K = -\frac{2232}{T} - 0.08463 \lg T - 0.002203\,T + \text{Konst.}$$

K wird nach der Gleichung für $Q = 0$ ein Maximum. Mit befriedigender Deutlichkeit fand HOITSEMA ein Maximum von K = 6.25 in der Nähe von 2825° in HORSTMANNS Werten ausgeprägt.

HOITSEMA beachtet neben den Werten von HORSTMANN auch die Ergebnisse von MACNAB und RISTORI[4] über die Zusammensetzung von Gasgemischen, die aus der Explosion verschiedener fester Sprengstoffe hervorgehen. Die Gasgemische enthalten CO, H_2, CO_2, H_2O und etwas CH_4. Die Durchrechnung dieser Daten lieferte stark von den HORSTMANNschen Ergebnissen abweichende Resultate. HOITSEMA glaubt sie durch sekundäre Einflüsse entstellt und benutzt sie nicht weiter. Ihm entging, dafs BÖTSCH[5] (1881) und DIXON[6] (1884) die HORSTMANNsche Auffassung, dafs die Explosionen im Eudiometer richtige Gleichgewichtskonstanten ergeben, erschüttert haben. Namentlich DIXONS Versuche sind von solcher Art, dafs man NERNST[7] nicht gut widersprechen kann, wenn er das Resultat der wissenschaftlichen Untersuchungen über die Explosionen mit unzureichendem Sauerstoff mit einem „non liquet" kennzeichnet. Dieser Weg zum Einblick in die Flammenvorgänge hat also wegen des Einflusses der Gefäfswände auf die Versuchsergebnisse vorläufig nicht zu befriedigenden Ergebnissen geführt.

---

[1] Gesetze des chemischen Gleichgewichts, OSTWALDS Klassiker, Nr. 110. Übersetzt und herausgegeben von GEORG BREDIG, Leipzig 1900. Seite 53.

[2] *Journ. f. Gasbel. u. Wasserversorgung* 1898, 713.

[3] Dissertation, Leipzig 1903 bei WILHELM ENGELMANN.

[4] *Proc. Roy. Soc.* **56** (1894), 8.

[5] *Lieb. Ann.* **210** (1881), 207.

[6] *Philos. Transact. Roy. Soc.* **175** (1884), 618.

[7] NERNST, Theoretische Chemie, 2. Aufl., 1898, S. 621. Daselbst auch andere Literaturstellen.

§ 4. Die stehende Explosion im wandlosen Raume: Flammenspaltung.

Inzwischen ist von TECLU[1] (1891) ein Kunstgriff angegeben worden, der es gestattet, den inneren und äufseren Kegel einer Bunsenflamme räumlich zu trennen oder, wie wir uns kürzer ausdrücken, „die Flamme zu spalten". Dadurch sind uns die Verbrennungsprodukte ohne die störenden Einflüsse der Eudiometerwandungen zugänglich; denn wie die später folgenden Figuren 1 und 2 lehren, brennt nun die Flamme des inneren Bunsenkegels gesondert und frei, ohne Gefäfswände zu berühren. Diese Flamme brennt ohne jede Sekundärluftzufuhr und ist als eine stehende Explosion zu bezeichnen.

Diese Flammenspaltung wenden SMITHELLS und INGLE[2] (1892) unabhängig von TECLU bei ihren Untersuchungen der Kohlenwasserstoffflammen an. Ihre Versuche schliefsen sich inhaltlich direkt an die von BLOCHMANN an. SMITHELLS und INGLE bestimmen gravimetrisch und volumetrisch die Gase, welche der abgesonderte innere Flammenkegel liefert. Eine ins einzelne gehende Mitteilung ihrer Ergebnisse ist anscheinend nicht erfolgt. Sie berechnen aus den (tabellarisch zusammengefafsten) Resultaten die Werte des Ausdruckes:

$$\frac{[CO] \times [H_2O]}{[CO_2] \times [H_2]}$$

und finden für die Versuche mit Leuchtgas:

$$K = 3.28 \qquad 3.21 \qquad 3.67$$

Aber unter dem unmittelbaren Einflufs der DIXONschen Resultate, der aus seinen Eudiometerversuchen das mit der Thermodynamik unvereinbare Resultat gezogen hatte, dafs die Konstante K unabhängig von der Temperatur nahezu 4 beträgt, gehen sie über den Zusammenhang der Gaszusammensetzung mit der Temperatur hinweg. Eine Bestimmung der Flammentemperatur haben sie — wohl im Zusammenhange damit — entweder nicht versucht oder doch wenigstens nicht mitgeteilt.

An dieser Stelle haben wir eingesetzt, da von SMITHELLS seit einer längeren Reihe von Jahren über den Gegenstand nichts mehr

---

[1] *Journ. prakt. Chem.* **44** (1891), 246.
[2] *Journ. Chem. Soc.* **61** (1892), 204.

mitgeteilt ist. Wir haben die Versuchsanordnung von SMITHELLS und INGLE bezw. TECLU im Prinzip beibehalten, in Einzelheiten modifiziert, die Flammentemperaturen auf verschiedenen Wegen zu bestimmen versucht und mit den Gleichgewichtskonstanten der Wassergasrektion verglichen. Wir stellten uns die Frage, ob sich im inneren Kegel der Bunsenflamme das Wassergasgleichgewicht herstellt, welches der Temperatur entspricht. Die geläufigen Anschauungen über die Geschwindigkeit chemischer Vorgänge bei mehr als 1000° C. liefsen freilich wenig Erfolge erwarten. Denn nach ihnen sollte ein Gleichgewicht, wenn es sich in der Verbrennungszone herstellt, in dem Abkühlungsgebiet der Gase stets eine Verschiebung erfahren. Wir haben indessen diese Anschauung nicht für bewiesen gehalten und der Erfolg hat uns recht gegeben. Denn es hat sich gezeigt, dafs in dem inneren Verbrennungskegel das Wassergasgleichgewicht erreicht und beim Erkalten der Gase nicht merklich verschoben wird. Dies erlaubt uns aus der Zusammensetzung der Produkte, welche die Verbrennung im Innenkegel liefert, mittelst der Reaktionsisochore des Wassergasgleichgewichtes die Temperatur des Innenkegels direkt zu entnehmen. Für die Zwecke der Temperaturmessung bei Verbrennungsprozessen ist damit ein neues Hilfsmittel gegeben. Doch bedarf dasselbe noch feinerer Ausbildung.

Es ist zu bemerken, dafs die Gleichgewichtseinstellung im Verbrennungskegel bei 1300° C. bis 1500° C. fast augenblicklich erfolgt, während die Verschiebung des Gleichgewichtes bei denselben Temperaturen in der Abkühlungszone ausbleibt. Wir haben also hier das erste Beispiel einer Reaktion, die noch bei Weifsglut im gasförmigen homogenen System langsam verläuft zugleich mit der Wahrnehmung einer merkwürdigen Beschleunigung, die sie in einem bestimmten Falle erfährt.

Die Flamme des Bunsenbrenners stellt einen Raum dar, welcher von zwei Verbrennungsflächen begrenzt ist. Die Definition der inneren Begrenzung, des grünen Kegels, ist gegeben durch den Satz, dafs die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Entzündung gleich der Zuströmungsgeschwindigkeit des Gasluftgemenges sein mufs. Die Definition der äufseren Begrenzung, des fahlblauen Mantels, ist gegeben durch den Satz, dafs die zutretende Menge des Luftsauerstoffs gerade so grofs sein mufs, um die in der gleichen Zeit zuströmenden Mengen brennbarer Gase in Kohlensäure und Wasserdampf verwandeln zu können. Unsere Untersuchung liefert für den inneren

Begrenzungskegel das beschreibende Merkmal, dafs er die Zone der Herstellung des Wassergasgleichgewichtes darstellt.

Der innere Kegel der Bunsenflamme strahlt ein eigentümliches grünes Licht, welches so stark ist, dafs man diesen Kegel scharf durch den äufseren Kegel und die beide Kegel trennenden Gase hindurch beobachten kann. Dieses intensive Licht hat eine Reihe von Physikern aus einer wesentlich höheren Temperatur des Innenkegel abgeleitet. Unsere Versuche haben uns Bedenken gegen diese Deutung erweckt und eine nähere Überlegung scheint keinen Zweifel zuzulassen, dafs die geläufige Ansicht auf einem Trugschlusse beruht, die Erklärung durch besonders hohe Temperatur nicht zutreffend und das Leuchten danach als Lumineszenzphänomen aufzufassen ist. Dies führt zu dem Satze, dafs die Bildung des Wassergases im Innenkegel, in dem sie zum Gleichgewicht führt, einen gröfseren Anteil der freiwerdenden Energie in Form kurzwelliger Strahlung liefert, als durch die Temperatur allein bedingt wäre.

§ 5. **Neuere Untersuchungen über das Wassergasgleichgewicht.**

Das Gleichgewicht zwischen:

$$CO_2 + H_2 \rightleftarrows CO + H_2O$$

ist seit Horstmanns und Dixons Versuchen mehrfach nach anderen Methoden experimentell bestimmt worden. Schon Luggin konnte eine Zahlenreihe benutzen, welche Harries[1] (1894) auf Veranlassung von H. Bunte im hiesigen Institut ermittelt hatte. Er leitete Wasserdampf über glühende Kohlen und analysierte die entstehenden Gase. Die Temperaturen wurden durch eingelegte Legierungen mit aufsteigendem Schmelzpunkt (Prinzepslegierungen) bestimmt. Harries' Zahlen neu berechnet von Luggin sind:

Temperatur in ° C.	H_2	CO_2	CO	H_2O	Gasstrom l pro Minute	K beob.	K ber.
674	8.41	3.84	0.63	87.12	0.9	1.70	0.49
758	22.28	9.23	2.67	65.82	1.8	0.85	0.70
838	28.68	11.29	6.04	54.04	3.66	1.01	0.98
838	32.77	12.11	7.96	47.15	3.28	0.94	0.98
861	36.48	13.33	11.01	39.18	5.3	0.89	1.07
954	44.43	5.66	32.7	17.21	6.3	2.25	1.41
1010	47.3	1.45	48.2	3.02	6.15	2.12	1.65
1060	48.84	1.25	46.31	3.68	9.8	2.78	1.88
1125	50.78	0.60	48.34	0.303	11.3	0.48	2.11

[1] *Journ. f. Gasbel.* 1894, 82.

Neuestens hat HAHN[1] (1903) dasselbe Problem mit ungleich gröfserer Sorgfalt, aber mit fast identischem Ergebnis studiert. HAHN findet, indem er das Gleichgewicht von beiden Seiten in Gegenwart von Platin als Kontaktsubstanz, ausgehend von Kohlenoxyd und Wasserdampf bezw. von Kohlensäure und Wasserstoff erreicht, folgende Zahlen:

Temperatur t^{0}	Temperatur absol. T	K gefunden	K berechnet
786	1059	0.81	0.80
886	1159	1.19	1.15
986	1259	1.54	1.54
1005	1278	1.68	1.62
1086	1359	1.95	1.96
1205	1478	2.10	2.49
1405	1678	2.49	3.37

Aus dem Werte für K bei 986° C. sind die Werte für die anderen Temperaturen berechnet. Höchst überraschend ist, dafs die Extrapolation der HAHNschen Werte auf hohe Temperaturen fast genau auf das Maximum von HOITSEMA:

$$K_{max} = 6.25 \text{ bei } 2825^{0} \text{ C.}$$

führt, gegen dessen Grundlage (HORSTMANNS Zahlen) DIXON so schwerwiegende Einwände erhoben hat. HAHNS Werte lassen darüber keinen Zweifel, dafs Versuche von BOUDOUARD[2], die in gleicher Absicht unternommen wurden, mit bedeutenden Fehlern behaftet sind. Die Dissertation von HAHN legt dies vollständig klar, so dafs es hier mit diesem Hinweise sein Bewenden haben kann.

HAHN tut der spezifischen Wärmen nach LANGEN nicht Erwähnung. Wir haben uns überzeugt, dafs seine experimentellen Resultate sich gleich gut mit der Theorie vertragen, ob man nun die Werte von MALLARD und LE CHATELIER oder die von LANGEN benutzt. Nimmt man nämlich letztere zur Rechnungsgrundlage, so ergibt sich aus BERTHELOTS früher angezogenem Werte für Q bei 15° C.:

[1] *Zeitschr. phys. Chem.* 42, 705 und ausführlicher in der zuvor zitierten Dissertation.

[2] *Bull. Soc. Chim.* [3] 25, 484.

$$Q = 10298 - 0.5543\,T - 0.00045\,T^2$$

und

$$\log K = -\frac{2245}{T} - 0.2783 \log T - 0.0000981\,T_t + \text{Konst.}$$

Die Logarithmen sind dekadische, T bezeichnet die absolute Temperatur.

Zur Berechnung der Integrationskonstanten benutzen wir den Wert von HAHN:

$$K_{T=1259} = 1.54$$

und finden:

$$\text{Konst.} = 2.957.$$

Zum Vergleich sei die folgende Tabelle der K-Werte berechnet.

t ° C.	T absol.	Nach den Werten von LANGEN		Nach den Werten von MALLARD u. LE CHATELIER	
		K	Q Cal.	K	Q Cal.
727	1000	0.60	9293	0.622	9053
1027	1300	1.76	8817	1.71	8307
1327	1600	3.21	8259	3.03	7376
1627	1900	4.75	7621	4.45	6265
1927	2200	6.18	7081	5.59	5377

Aus der Tabelle geht hervor, daſs die Unterschiede erst bedeutend sind, sobald man über 1400° geht. So hoch hinauf konnte HAHN nicht kommen, da sein Ofen dabei litt. Seine Versuche über 1100° zeigen von ihm selbst betonte Unstimmigkeiten mit der Theorie. Er ist geneigt, die Ursache in einer Dissoziation des Wasserdampfes und der Kohlensäure zu sehen, doch entscheidet er die Frage nicht. Nach den Resultaten von LE CHATELIER und LANGEN ist das Temperaturgebiet bis 1700° C. als wesentlich dissoziationsfrei anzusehen.[1] Wir betrachten die HAHNschen Messun-

[1] Für die Kohlensäuredissoziation ist durch LE CHATELIER (*Zeitschr. phys. Chem.* 2 (1888), 782) die Isotherme zwischen 1000 und 4000° bekannt. Für den Wasserdampf liegt es nicht so günstig. Der Gedanke liegt nahe, aus der Wassergasisotherme mittels der Isotherme der Kohlensäuredissoziation die der Wasserdampfdissoziation zu berechnen. Sind nämlich in einem Gase die Konzentrationen der 4 Bestandteile CO, H_2O, CO_2, H_2 bekannt, und ist die Temperatur T und die Dissoziationskonstante der Kohlensäure, a, bekannt, befindet

gen zwischen 786° und 1086° als die einwandfreiste und sicherste Grundlage unserer Kenntnis vom Wassergasgleichgewicht. Wir haben mittels der Daten von MALLARD und LE CHATELIER daraus die ausgezogene Kurve der Tafel (Seite 51) konstruiert und die gleiche Linie nach LANGEN punktiert beigefügt.

§ 6. Versuchsanordnung.

Die Art, wie die Flamme gespalten wurde, ist aus den beigefügten Photographien ersichtlich. Bei der einen ist ein Zentimetermafsstab mit abgebildet, damit man die Dimensionen daran ablesen kann. Leuchtgas brennt hier aus dem gläsernen Verlängerungsrohre eines gewöhnlichen käuflichen Teclubrenners. Auf den Brenner, dessen Rohr 1.6 cm lichte Weite hat, ist mittelst Gummischlauch ein vertikales Glasrohr von zirka 50 cm Länge und etwa 2 cm Durchmesser aufgesetzt. Es ist wesentlich, das Glasrohr so lang zu nehmen, weil dadurch die Mischung von Gas und primärer Luft und die Strömungsgeschwindigkeit des Gasgemenges durch den ganzen Rohrquerschnitt gleichmäfsig wird.[1] Dies ist nötig, damit der untere, sehr empfindliche Flammenkegel ruhig und ohne erhebliche Schwankungen brennt. Über den oberen Teil des Rohres ist mittels Kork ein weiteres Glasrohr von ca. 3.5 cm lichter Weite so übergeschoben, dafs seine Mündung 10—12 cm über derjenigen des Innenrohres liegt. Zur sicheren Dichtung ist in den Zwischenraum etwas Quecksilber eingegossen, was aus der Figur nicht ersichtlich ist.[2] Entzündet man bei geschlossenen unteren

---

sich ferner das System bei bekanntem Druck im Gleichgewicht, so mufs offenbar gelten:

$$\frac{[CO_2]^2}{[CO]^2 \cdot [O_2]} = a \quad \text{und} \quad \frac{[H_2O]^2}{[H_2]^2 \cdot [O_2]} = b$$

b ist die gesuchte Dissoziationskonstante des Wasserdampfes. Daraus folgt:

$$\frac{[CO] \cdot [H_2O]}{[CO_2] \cdot [H_2]} = K = \frac{\sqrt{b}}{\sqrt{a}}.$$

b ist also aus K und a sofort zu entnehmen.

[1] Vergl. dazu MICHELSON, *Wied. Ann.* 37 (1893), 1.

[2] Die Photographie stellt die Flammen dar, wie sie im Dunkeln erscheinen. Sie ist mittels gelbempfindlicher Platte so aufgenommen, dafs die Flammen zunächst durch zerstäubtes Kochsalz gefärbt und im verdunkelten Zimmer exponiert wurden. Dann wurde Tageslicht zugelassen, um die Apparatur mit auf die Platte zu bringen. Schliefslich wurden die Glasteile des Apparates auf den Negativen schwach retouchiert. Bei dieser Gelegenheit ist versehentlich das Quecksilber wegretouchiert worden.

Luftwegen des Teclubrenners die Gasflamme, so setzt sie sich leuchtend auf die Mündung des weiteren Rohres auf. Öffnet man nun langsam die Luftwege, so senkt sich bei passender Regu-



Fig. 1.

lierung die lichtlos gewordenen Flamme, setzt sich auf dem inneren Rohre auf und brennt dort ruhig fort. Der äufsere Flammenkegel verbleibt am oberen Ausgange. Es brennt nun in der unteren

Flamme Luft in Gas, in der oberen Gas in Luft. Die Temperatur in dem unteren Kegel und von da aufwärts durch den ganzen Raum haben wir thermoelektrisch gemessen. Über die Art dieser



Fig. 2.

Messung handelt der nächste, über die Resultate der neunte Paragraph. Die thermoelektrisch ermittelte Temperatur bildet für alle folgenden Erörterungen die Bezugstemperatur. Aus dem Zwischen-

raum beider Flammen kann man mit Leichtigkeit die Verbrennungsprodukte des unteren Kegels abnehmen. Wir haben zu dem Ende in vielen Fällen ein wassergekühltes Platinrohr eingeführt, welches die Fig. 1 zeigt. Die in der Photographie erkenntlichen Kautschukschläuche führen das Kühlwasser zu und ab.[1] Die Dicke der Kapillare samt Kühlmantel beträgt 6 mm, die lichte Weite der Kapillare selbst 1 mm. Diese Kapillare konnte in der Gummidichtung vor- und zurückgeschoben werden. Auf diese Art kam ihre Öffnung je nach Wunsch in die Aureole dicht über der Spitze des Innenkegels oder mehr nach der Wand hin zu stehen. Von dieser Aureole, welche man in beiden Figuren deutlich über dem Innenkegel wahrnimmt, soll erst in einem späteren Paragraphen des Näheren gehandelt werden. In anderen Fällen hingen wir von oben über den Rand des Aufsenrohres winklig gebogene Porzellankapillaren, welche nur wenig in den Raum im Inneren des Aufsenrohres hinabreichten. So erhielten wir Gasproben aus dem oberen Teile dieses Raumes. Wenn wir gleichzeitig Proben dicht über der Spitze des Innenkegels mit dem gekühlten Rohr und aus dem oberen Teil des Raumes mit der eingehängten Kapillare entnahmen, so konnten wir feststellen, wie sich die Zusammensetzung der Gase etwa beim Durcheilen des Raumes und der damit verbundenen Abkühlung änderte. Die von oben eingehängten Kapillaren bleiben an der Stelle, wo sie durch die obere Flamme am Rohrrande hindurchgehen, nicht kalt, aber sie kommen nicht bis zum (bei mäfsigem Tageslicht) wahrnehmbaren Glühen, weil diese obere Flamme überaus dünn und kalt ist. Die Mündung der Porzellankapillaren hingegen glühte deutlich, doch nicht stark. Beiläufig ist darauf hinzuweisen, dafs man auf die obere Flamme beim Einstellen des Apparates achten mufs. Es kommt vor, wenn man schlecht einstellt, dafs Luft von oben her zwischen der Wand des Aufsenrohres und der (in diesem Falle schlecht aufsitzenden oberen) Flamme hinabfällt, womit dann alle Resultate ganz verkehrt werden.

Die abgenommenen Gasproben wurden in zweierlei Weise behandelt. Einerseits sammelten wir Gas in einem Quecksilberaspirator, der ganz langsam ablief, so dafs die Gasprobe den

[1] Die Kapillare wird gekühlt, um einen katalysierenden Einflufs zu vermeiden, den glühendes Platin auf die angesogenen Gase etwa üben könnte. Bei zu starker Abkühlung kann Wasserabscheidung an der Platinwand eintreten. Man läfst dann das Kühlwasser etwas langsamer laufen.

Durchschnitt des während längerer Zeit produzierten Gases darstellte. Andererseits leiteten wir das Gas durch gewogene Apparate mit Chlorcalcium und Kalilauge, wie sie bei der Elementaranalyse benutzt werden. Die Gasreste fingen wir hinter diesen Absorptionsapparaten in Aspiratoren über Wasser auf. Auf diese Weise wurde ermittelt, wieviel Wasserdampf und wieviel Kohlensäure das abgesogene Gas enthielt. Das Volumen des Gases, in welchem diese Bestandteile jeweils vorhanden waren, wurden bei den gravimetrischen Versuchen nicht exakt bestimmt. Lediglich das Gewichtsverhältnis oder genauer das Molekularverhältnis der Kohlensäure zum Wasserdampf, d. i. $\frac{[H_2O]}{[CO_2]} = \varkappa$ wurde aus den Wägungen berechnet. Da die Möglichkeit bestand, dafs sich im Innern der gekühlten Röhre bezw. der von oben eingehängten Porzellankapillare Wasserdampf kondensierte, so wurde nach Versuchsschlufs und vor der Wägung durch die gedachten Zuführungsorgane unter Erwärmen kohlensäure- und wasserdampffreie Luft in die Absorptionsapparate geleitet. Diese Luft wurde aber nicht in denselben Aspirator hineingesogen, in welchem das von Kohlensäure und Wasserdampf befreite Restgas gesammelt worden war, um dieses nicht nutzlos zu verdünnen. Das Restgas aus den Wasseraspiratoren wurde mit Hilfe der Apparatur, welche Hempel[1] angegeben hat, über Quecksilber analysiert. Der wesentliche Zweck dieser Analyse war die Ermittelung des volumprozentischen Verhältnisses

$$\frac{[CO]}{[H_2]} = \varkappa'.$$

Das Produkt $\varkappa \cdot \varkappa'$ ist offenbar die Gleichgewichtskonstante K. Die Bestimmung von $\varkappa$ gravimetrisch und die von $\varkappa'$ volumetrisch zu machen, hat bestimmte Vorteile. Lediglich volumetrische Methoden zu verwenden, ist mifslich, weil eine genaue Wasserdampfbestimmung, wie schon Bunsen[2] betont hat, volumetrisch Schwierigkeiten hat. Den Wasserdampfwert aber aus der Analyse des Anfangs- und Endgases zu berechnen führt bei Leuchtgas auf ungenaue Werte, weil die Fehler der zahlreichen für die Rechnung erforderlichen Einzelbestimmungen sich in dem Wasserdampfwert

[1] Gasanalytische Methoden, Braunschweig 1900, Seite 49. Das Manometer hatten wir durch eine wesentlich empfindlichere und keinen erheblichen schädlichen Raum aufzuweisende Form ersetzt.

[2] Gasometrische Methoden, II. Aufl., (1877), Seite 70.

vereinigen. Auch ist ein rein gravimetrisches Vorgehen nicht bequem, sobald die Gase nach der Absorption von Kohlensäure und Wasserstoff neben Kohlenoxyd und Wasserstoff noch Methan enthalten. Auch müfste man bei einer fraktionierten Verbrennung solcher Gemische, die nach den früheren Feststellungen von F. Haber,[1] die F. Richardt neuerdings bestätigt gefunden hat, für Methan, Kohlenoxyd und Wasserstoff allein wohl durchführbar ist, die Acetylenspuren aufser acht lassen, die in dem vierzehnten Paragraphen besprochen werden.

Die vorstehenden Bestimmungen wurden noch durch eine Reihe anderer ergänzt, denen später ein besonderer Abschnitt gewidmet ist. An dieser Stelle aber ist noch zu bemerken, dafs bei manchen Versuchen mit Hilfe eines Seitenarmes, der dicht unter dem Kork am Innenrohr safs, ein Glasröhrchen in den der Verbrennung zueilenden Gasluftstrom mitten hinein geführt wurde.[2] Durch dieses Rohr wurden Gasproben in Bunteschen Buretten abgesogen, die mit Wasser gefüllt waren. Diese Proben ergaben bei der Analyse die Zusammensetzung des zur Verbrennung gelangenden Gasluftgemenges. Die zu Anfang erwähnte über Quecksilber aufgefangene Probe ergab bei der Analyse das, was im folgenden die Zusammensetzung des Zwischengases heifst, nämlich die dem unteren Kegel entstammenden Verbrennungsprodukte. War nun die chemische Beschaffenheit des benutzten Gases und sein Heizwert bekannt, so liefs sich aus den beiden letztgenannten Analysen mit Hilfe der spezifischen Wärmen nach Mallard und Le Chatelier und nach Langen die Temperatur berechnen, welche die Gase bei der Verbrennung erreicht hatten. Die Rechnung ist in § 7 dargelegt. Wir haben indessen auf diesen Punkt nicht so viel Gewicht gelegt, dafs die Resultate nach dieser Hinsicht als ganz endgültig zu bezeichnen wären. Wir haben nämlich die Analyse des Primärluft-Gasgemenges, welches fortan das Anfangsgas heifsen soll, nur roh ausgeführt, während definitive Zahlen bei der Temperaturberechnung nach dieser Methode sehr genaue Untersuchung des Anfangsgases voraussetzen. Diese Art der Temperaturermittelung hat übrigens nicht nur die Schwierigkeit, dafs ziemlich kleine Fehler bei der Analyse des Anfangsgases Abweichungen der gerechneten Temperatur um 100° und

---

[1] Habilitationsschrift, München 1896, bei R. Oldenbourg.

[2] Auf den Photographien fehlt der Seitenarm, weil sie von älteren Formen des Apparates genommen wurden, bei denen dieses Detail noch nicht vor gesehen war.

200° C. bedingen, sondern es kommt hier sehr zur Geltung, dafs die Werte der spezifischen Wärmen nicht unbedingt feststehen. Für die Berechnung der Gleichgewichtskonstante bis 1400° war es nicht sehr wesentlich, ob wir MALLARD und LE CHATELIER oder LANGEN folgten; für die hier in Rede stehende Temperaturberechnung ist das anders. Dies liegt daran, dafs in die Berechnung der Gleichgewichtskonstanten ausschliefslich die Differenz zwischen den spezifischen Wärmen von Wasserdampf und Kohlensäuren eingeht, während hier die Summe der spezifischen Wärmen aller vier Reaktionsteilnehmer das Resultat bestimmt.[1]

Bei den ersten Versuchsgruppen nahmen wir die Gase nur aus dem oberen Teil des Reaktionsraumes mit einer Porzellankapillare ab und unterwarfen sie der gravivolumetrischen Bestimmung von x und x'. In der vierten Versuchsgruppe erst benutzten wir eine wesentlich komplizierte Arbeitsweise. Diese war die folgende:

Es wurden gleichzeitig mittelst des gekühlten Platinrohres und einer eingehängten Kapillare Gasproben dicht über der Spitze des Innenkegels und aus dem oberen Teile des vom weiten Glasrohr umschlossenen Raumes abgenommen und zu der beschriebenen gravivolumetrischen Bestimmung von $x \cdot x' = K$ verwendet. Ferner wurden gleichzeitig Proben in den Quecksilberaspirator (Zwischengas) und in die BUNTEsche Bürette (Gasprimärluftgemenge) gesogen. Unmittelbar vor dem Versuche und manchmal erneut nach dem Versuche wurde der Heizwert des verwendeten Gases mit dem Kalorimeter von JUNKERS[2] in zwei bis drei Einzelbestimmungen festgestellt.

[1] Mit dem Einflusse der Dissoziationsverhältnisse bei dieser Art Temperaturbestimmung haben wir uns nicht genauer auseinandergesetzt, weil wir Flammen untersuchten, die noch so kalt wareu, dafs die Dissoziation noch vernachlässigt werden darf. Wie für heifsere Flammen vorgegangen werden kann, ist im Prinzip schon von VICAIRE (*Ann. Chim. Phys.* [4] **19** (1870), 148) dargetan worden. Da die Partialdrucke von Kohlensäure im Zwischengas hoch sind, so bleiben indessen die Dissoziationen noch bei hohen Temperaturen klein. Zu betonen ist, dafs die nach LANGEN berechneten Werte in manchen Fällen für uns schon darum minder brauchbar sind, weil die Rechnung mit ihnen in Temperaturgebiete führt, in denen die Dissoziation nicht mehr allgemein vernachlässigt werden kann.

[2] BUEB, *Journ. f. Gasbel.* **1893**, 81; HABER, ebenda **1897**, 751. Ergänzend zu der angezogenen Mitteilung HABERS ist zu bemerken, dafs die Heizwertangaben zufolge neueren Beschlusses der Internationalen Lichtmefskommission (*Journ. f. Gasbel.* **1903**, 994) auf trockenes Gas von 0°, 760 mm umgerechnet anzugeben sind.

Vor dem Teclubrenner befand sich in der Leitung eine Experimentiergasuhr, um den Gaskonsum zu bestimmen. Diese Bestimmung hat keine Bedeutung für die Berechnung der Gleichgewichtskonstanten, war aber aus anderen Gründen nützlich. Eine Folgerung, die sie erlaubte, sei gleich hier erwähnt. Es kam vor, dafs sich anfangs, wenn das Aufsenrohr noch kalt ist, ein wenig Kondenswasser an der Ansatzstelle des Aufsenrohres über dem Quecksilber sammelte. War das Quecksilberniveau nicht tief unter der Basis des inneren Flammenkegels, so verschwand dieser Wasseranflug binnen wenigen Minuten, andernfalls hielt es sich etwas länger. Die Menge war immer gering. Wenn wir, um ungünstig zu rechnen, sie auf ein volles halbes Gramm in den Fällen veranschlugen, in denen sie am meisten betrug, so lehrte die Angabe der Gasuhr, dafs ihre langsame Verdunstung selbst dann für die Versuchsdaten nichts ausmachte. Denn es gelangten 120—140 l Gas in der Stunde zur Verbrennung. Die Ableitung der Gasproben in die Aspiratoren und Absorptionsapparate dauerte $^1/_2$—1 Stunde. 120—130 l Karlsruher Leuchtgas liefern bei vollständiger Verbrennung rund 110 g Wasser, bei unserer unvollständigen Verbrennung etwas weniger. Mit Kohlensäure angereichertes Gas ist entsprechend wasserstoffärmer. Immerhin entstanden bei unseren Versuchen stündlich immer rund 50 g Wasser, so dafs, wenn sich in den ersten Minuten vor Versuchsbeginn $^1/_2$ g kondensiert haben sollte, das sich dann während der Gasabnahme verflüchtigte, die Wasserdampfbestimmung in den späteren Gasproben höchstens um etwa 1 $^0/_0$ des Eigenwertes fehlerhaft werden konnte. Unmittelbar bevor die Gasproben abgenommen, bezw. die gekühlte Platinröhre in die Flamme eingeführt wurde, fand die im folgenden beschriebene thermoelektrische Bestimmung der Flammentemperatur statt.

§ 7. Thermoelektrische Messung der Flammentemperatur.

Die im vorigen Paragraphen skizzierten Versuche schliefsen eine neue Methode der Bestimmung von Flammentemperaturen ein. Die gravi-volumetrische Bestimmung von $x \cdot x' = K$ liefert in K eine Gröfse, deren Abhängigkeit von der Temperatur auf Grund von Hahns Messungen in Kurventafel I dargestellt ist. Wir können mit Hilfe dieser Tafel die Temperaturen finden, welche zu diesem K-Wert gehört, und sie auch eventuell mit der Temperatur vergleichen, die wir aus Heizwert, Analyse und spezifischen Wärmen der Gase

berechnet haben. Wir wollen zur einfachen Unterscheidung die aus der chemischen Bestimmung von x abgeleitete Temperatur die „chemische", die auf dem zweiten Wege gewonnene die „kalorimetrische" nennen. Wegen der Schwierigkeiten der „kalorimetrischen" Temperaturermittelung haben wir vorerst den Nachdruck auf die dritte Möglichkeit gelegt, die Temperatur mit Thermoelementen zu messen. Wir erhalten so die „thermoelektrische" Temperatur. Die Messung von Flammentemperaturen mit Hilfe des Le Chatelierschen Thermopaares ist neuerdings durch einen Kunstgriff von Edward R. Nichols[1] von White[2] und Traver sehr verbessert worden. Diese Forscher messen mit Thermoelementen abnehmender Dicke und finden, dafs ihre Angaben Unterschiede zeigen, welche in fast genau linearer Beziehung zu den Unterschieden der Dicke stehen. Da die Dicke der Oberfläche und die Abstrahlung bei gleichem Material und gleicher Temperatur deren Gröfse proportional ist, so erscheint dieses Ergebnis einleuchtend. Dies zugegeben, kann man leicht aus der Messung mit zwei Thermoelementen von ungleicher Dicke die Angabe eines Thermoelementes von der Dicke Null durch Extrapolation berechnen. Dieses dürfen wir als „korrigierte" oder „strahlungsfreie thermoelektrische Temperatur" bezeichnen. Bisher hat man die Zulässigkeit dieser Extrapolation nicht kontrolliert. Indem wir nachweisen, dafs die drei durchaus verschiedenen Methoden der „chemischen", der „kalorimetrischen" und der „(korrigiert) thermoelektrischen" Messung Resultate liefern, die sichtlich sehr nahezu übereinstimmen, glauben wir zugleich die fehlende Kontrolle beizubringen.[3]

Zur Messung dienten zwei Le Chateliersche Thermopaare von 0.095 bezw. 0.285 mm Durchmesser. Das dickere Element war von der physikalisch-technischen Reichsanstalt geeicht. Das dünne Element wurde mit dem dicken in einem elektrisch geheizten Rohrofen gebracht und bei zahlreichen Temperaturen verglichen. Nachdem einige Anstände beseitigt waren, die aus der Wirkung des

[1] *Journ. Franklin Inst.* **150** (1900), 374. Über ältere Messungen von Flammentemperaturen siehe A. Smithells *Journ. Chem. Soc.* **67** (1895), 1049.

[2] *Journ. Soc. Chem. Ind.* 1902, 1012; auszugsweise in *Journ. f. Gasbel.*

[3] Die Angabe in van't Hoffs Vorlesungen (Bd. 1, S. 241), dafs Le Chatelier (*Compt. rend.* **93** (1881), 1014) aus der Verbrennungswärme die Temperatur einer Kohlenoxydflamme berechnet und dieselbe mit der durch das Thermoelement erhaltenen fast übereinstimmend gefunden habe, beruht auf einem Irrtum.

Ofenheizstromes auf die Thermoelemente sich herschrieben, konnte mit Sicherheit festgestellt werden, dafs die beiden Thermopaare innerhalb des für die Flammenmessung erheblichen Temperaturbereiches mit grofser Genauigkeit übereinstimmten. Dies Resultat konnte begreiflicherweise nur dann erhalten werden, wenn wir die E.M.K. der Thermopaare nach der Kompensationsmethode bestimmten. Bei der Messung mit Ausschlägen machte sich der erheblich gröfsere Widerstand des dünneren Thermopaares deutlich merkbar.[1] Um den Einflufs des Eigenwiderstandes des Thermoelementes zu beseitigen, ist in dem besonderen Fall der Messung von Flammentemperaturen die Benutzung der Kompensationsmethode der bequemste Weg. Bei der Ausführung der Bestimmung kam nun sehr viel darauf an, dafs beide Thermopaare an gleich heifsen Stellen der Flamme waren. Wir zogen die Thermopaare durch dünne und feine Glaskapillaren, vereinigten diese zu einem Bündel und bogen sie zusammen im rechten Winkel um. Dann konnten sie an einem Halter von oben in den Raum hinabgesenkt werden, in dem die innere Flamme brannte, während die Enden samt dem horizontalen Teil der Kapillaren über dem oberen Rand des äufseren Rohres hinausragten und zu vier eisgefüllten Näpfchen führten. In diesen Näpfchen lagen die Lötstellen, mit denen Kupferdrähte an die Drähte des Thermopaares befestigt waren. Diese Kupferdrähte führten zu einem Stromwender, der je nach Belieben das eine oder andere Paar von ihnen gegen die kompensierende Kraft zu schalten gestattete. Die der Flamme zugewendeten Lötstellen der Thermoelemente ragten ca. 2—3 cm über das Ende der Glaskapillaren hinaus. Sie waren möglichst genau in eine horizontale Ebene gebracht. Wir stellten nun die Thermodrähte so, dafs die Lötstellen möglichst genau gleich weit rechts und links von der lotrechten Mittelachse des Flammenkegels standen. Sie befanden sich also das eine ca. 1.0—1.5 mm rechts, das andere ebenso weit links von der Spitze der Flamme und näherten sich dem Kegel von oben her auf kleinsten Abstand. Bei dieser Aufstellung konnte füglich angenommen werden, dafs sie bei gleicher Dicke genau denselben Wert gezeigt hätten. Der Flammenkegel ist nicht absolut unbeweglich und wenn eins der Thermoelemente nur um eine winzige Strecke zu weit vor-

---

[1] Der Ausschlag des Mefsinstrumentes in Volt verhält sich, wie wir als bekannt voraussetzen, zur E.M.K. des Thermoelementes wie der Widerstand des Mefsinstrumentes zu dem des ganzen Stromkreises.

gerückt wird, so verschiebt sich die Spitze des Kegels, hängt sich an das zu weit vorgeschobene Element und zieht sich daran in die Höhe. Diese Messung verlangt deshalb viel Liebe und Sorgfalt. Die Extrapolation auf die Dicke Null geschah stets so, dafs der halbe Unterschied der E.M.K. des dicken und dünnen Elementes der E.M.K. des letzteren zugezählt wurde. Damit diese Korrektur möglichst genau den richtigen Wert liefert, wurden die Lötstellen so gemacht, dafs sie tunlichst ebenso dick waren wie die Drähte selbst, was naturgemäfs immer nur annähernd glückte. Messungen derselben Art, bei denen die Temperatur nicht nur an der heifsesten Stelle, sondern im ganzen Innenraum des Aufsenrohres studiert wurde, sind in § 9 vereinigt. Diese Messungen erlaubten nun auch folgende Verwendung. War festgestellt, welche E.M.K. das dünne und welche das dicke Thermoelement an zahlreichen Stellen einer bestimmten Flamme aufwies, so genügte bei späteren Versuchen mit derselben Flamme die Messung mit dem dicken Element unter Benutzung eines Ausschlagsinstrumentes, um alsbald angeben zu können, welche Korrektur dieser letzte Ausschlag erfahren mufste, um die „strahlungsfreie thermoelektrische Temperatur" zu liefern. Bei den ersten drei Versuchsgruppen ist die „strahlungsfreie thermoelektrische Temperatur" auf diese Art aus Messungen mit dem dicken Element und einem Ausschlagsinstrument durch Anbringung der in einer besonderen Versuchsserie ermittelten Korrektur gewonnen.

§ 8. **Berechnung der Temperatur aus Analysen.**

Die Berechnung mag für ein Leuchtgasluftgemenge entwickelt werden. Es sei mit Benutzung der in § 6 erläuterten Bezeichnungen die Zusammensetzung von

Zwischengas	Anfangsgas
a % CO_2	f % O_2
b % CO	c' % N_2[1]
c % H_2	g % Leuchtgas
d % CH_4	
e % N_2	

[1] Der Stickstoff stammt zum Hauptteil aus der Luft. Einen kleinen Anteil davon liefert das Leuchtgas. Dasselbe gilt vom Sauerstoff. Unser Leuchtgas enthielt rund 6 % Stickstoff und 0.4 % Sauerstoff. Dieser Leuchtgassauerstoff und -stickstoff ist sowohl in f bezw. c' als in g enthalten, folglich ist die

100 Volume Anfangsgas bilden bei der Verbrennung $\frac{100\,e}{e}$ Volume Zwischengas von folgender Zusammensetzung.

Volumina	$\frac{a\,e'}{e}$	CO_2
"	$\frac{b\,e'}{e}$	CO
"	$\frac{c \cdot e'}{e}$	H_2
"	$\frac{d\,e'}{e}$	CH_4
"	e'	N_2
Summa	$\frac{100\,e'}{e}$	

Die 100 Volumina Anfangsgas treten, da sie den nassen Gasmesser passieren, mit Wasserdampf gesättigt aus dem Brennerrohr aus. Auf den genauen Betrag des Wassergehaltes kommt es für die Ermittelung der angestrebten Werte nicht sehr an, so dafs 2 ccm H_2O-Dampf angenommen werden können. Im Zwischengas kommen auf $\frac{100\,e'}{c}$ Volumina dieselben 2 Vol. H_2O-Dampf zuzüglich der durch die Reaktion neugebildeten Volumina, die sich leicht auf folgende Art aus den Werten von a, b, f, e, e' und dem Gehalt des verwendeten Gases an CO_2 und CO berechnen lassen. Setzen wir den prozentualen Gehalt des Leuchtgases an CO_2 gleich h und denjenigen an $CO = i$, so ist offenbar die Menge

$$\frac{a\,e'}{e} - \frac{g\,h}{100} \text{ Vol. } CO_2 \text{ und}$$

$$\frac{b\,e'}{e} - \frac{g\,i}{100} \text{ Vol. } CO$$

neugebildet worden. Für diese Mengen ist der Sauerstoffverbrauch

$$z = \frac{a\,e'}{e} - \frac{g\,h}{100} + \frac{b\,e'}{2e} - \frac{g\,i}{200}$$

$$= \frac{(2a + b)\,e'}{2e} - \frac{(2h + i)\,g}{200},$$

Summe $f + e' + g$ gröfser als 100 % und zwar um 0.064 g, d. h. um den Betrag, welchen g Teile Leuchtgas an Stickstoff plus Sauerstoff enthalten. Eine vollständige Analyse unseres Leuchtgases siehe § 13.

f ist nun der gesamte verfügbare Sauerstoff; folglich ist für die Wasserbildung

$$f - x$$

verbraucht worden und somit das neu gebildete Volumen Wasserdampf

$$2(f - x).$$

Diese Berechnung vermittelt uns die Kenntnis der Zusammensetzung des Zwischengasvolumens inklusive des Wasserdampfes, welches durch die Verbrennung von 100 Volumina wasserdampffreien Anfangsgases entsteht. Diese Berechnung des Wasserdampfes ist zu weit greifend, um je genaue Werte zu geben. Wo mit derselben Flamme eine gravi-volumetrische Bestimmung von $x \cdot x'$ gemacht ist, kann man die Wasserdampfmenge rascher und besser aus x herleiten.

Die ganze aus 100 Molen Anfangsgas herstammende Gasmasse wird erhitzt durch die bei der Verbrennung frei werdende Wärme. Diese Wärme ist die Differenz aus dem Heizwert von 100 Molen (trocken gedachten) Anfangsgases einerseits und dem Heizwert der daraus entstehenden $\frac{100\,e'}{e}$ Mole (trockenen) Zwischengases, beide bezogen auf gleichen Normalzustand. Den Heizwert für 100 Mole trockenen Anfangsgases bei 0° und 760 mm liefert das Junkersche Kalorimeter in Verbindung mit der Kenntnis des prozentischen Leuchtgasgehaltes g im Anfangsgas. Die Verbrennungswärme für $\frac{100\,e'}{e}$ Mole Zwischengas ist einfach gleich der Verbrennungswärme von

$$\begin{array}{rll} \frac{b\,e'}{e} & \text{Mole} & CO \\ + \frac{c\,e'}{e} & \text{„} & H_2 \\ + \frac{d\,e'}{e} & \text{„} & CH_4. \end{array}$$

Die Acetylenspuren können ihrer Kleinheit wegen aufser Betracht bleiben.

Bezeichnet man also den Heizwert pro 100 Mole Anfangsgas mit W, denjenigen von $\frac{100\,e'}{e}$ Mole (wasserfreien) Zwischengases mit w, so sind in der unteren Flamme

$$Q = W - w \text{ Kalorien}$$

frei geworden.

Greifen wir nun unter den Bestandteilen des Zwischengases diejenigen von gleichen spezifischen Wärmen zusammen, wobei Methan wegen seines geringfügigen Betrages ohne ernstlichen Fehler zur Kohlensäure geschlagen werden kann, so ergibt sich für die spezifische Wärme des entstandenen Zwischengases

a) nach MALLARD und LE CHATELIER,

b) nach LANGEN

$$\begin{array}{ll} \text{a)} & (\text{Mole } CH_4 + CO_2) \quad (8.5 + 0.00387\,t) \\ & + (\text{Mole } CO + H_2 + N_2)(6.76 + 0.00122\,t) \\ & + (\text{Mole } H_2O\text{-Dampf}) \quad (7.78 + 0.00286\,t) \\ \hline & \text{Summa} \qquad a + b\,t. \end{array}$$

$$\begin{array}{ll} \text{b)} & (\text{Mole } CH_4 + CO_2) \quad (8.7 + 0.0026\,t) \\ & + (\text{Mole } H_2 + CO + N_2)(6.8 + 0.0006\,t) \\ & + (\text{Mole } H_2O\text{-Dampf}) \quad (7.9 + 0.00215\,t) \\ \hline & \text{Summa} \qquad a_1 + b_1\,t. \end{array}$$

Die theoretische Temperatur berechnet sich nun aus der Gleichung:

$$Q = (a + b\,t)\,t$$

$$t = -\frac{a}{2b} \pm \sqrt{\left(\frac{a}{2b}\right)^2 + \frac{Q}{b}}\,.$$

Genau genommen wäre durch besondere Rechnung die Veränderung festzustellen, die t dadurch erfährt, dafs die Gase von Haus aus Zimmertemperatur und nicht Null Grad haben. Doch genügt es, den Wert t um die Zimmertemperatur zu erhöhen.

Wenn man dieses Vorgehen auf den Einflufs der Beobachtungsfehler hin durchsieht, so findet man, dafs die Bestimmung von W die Hauptquelle der groben Fehler bildet. W setzt sich zusammen (als Produkt) aus dem Heizwert pro 100 Mole Leuchtgas und dem Gehalt an Leuchtgas im Anfangsgas. Von diesen beiden Faktoren geben unsere Beobachtungen den ersten ganz genügend sicher, den zweiten aber nicht. Den Leuchtgasgehalt im Anfangsgas kann man immer nur auf einem Umweg ermitteln, weil Leuchtgas kein einheitlicher Stoff ist. Wir verfuhren so, dafs wir den Sauerstoff des Leuchtgases nach LUBBERGER[1] titrimetrisch, den des Anfangsgases volumetrisch

[1] *Journ. f. Gasbel.* **1898**, 695.

über Wasser mit pyrogallussaurem Alkali bestimmten. Beide Bestimmungen zusammen, von denen die Titration nach Lubberger, alle hier irgend erforderliche Genauigkeit hat, erlauben den Luftsauerstoff im Anfangsgas zu berechnen. Aus dem Luftsauerstoff berechnet sich weiter (durch Division mit 20.9) der Luftgehalt des Anfangsgases. Die Differenz des Luftgehaltes im Anfangsgas gegen 100 % ist der gesuchte Leuchtgasgehalt. Bestimmt man nun den Sauerstoff in der Bunte-Bürette lediglich durch einen Handversuch, der bis zu $^1/_2$ % unrichtig sein kann, so fällt der Leuchtgasgehalt, der meist gegen 25 % beträgt um ± 2.5 % also um $^1/_{10}$ anders aus. Der Heizwert W ist dann ebenfalls um $^1/_{10}$ zu grofs oder zu klein. Nun ist w im allgemeinen die Hälfte oder zwei Fünftel so grofs als W. Ist w richtig bestimmt, so wird bei der Subtraktion das Ergebnis:

$$Q \pm F = W \pm F - w$$

wo F der Fehler von W ist, der 10 % von W ausmacht. Der Fehler beträgt dann in Prozent von Q nicht weniger als 16 % bis 20 %.

Es ist nicht schwer, diese Fehlerquelle auf den zehnten Teil herabzubringen. Doch haben wir vorerst, wie bereits erwähnt, diese analytische Verfeinerung nicht vorgenommen. Es genügte uns die Möglichkeit zwischen richtigen und unrichtigen Versuchen durch eine einfache Kontrolle zu entscheiden. Diese liegt in dem Umstand, dafs unser Leuchtgas, gemäfs seiner bei Versuch 18 angegebenen wenig schwankenden Zusammensetzung, bei vollständiger Verbrennung sein 0.551 faches Volumen an Kohlensäure liefert und sein 1.088-faches Volumen Sauerstoff gebraucht. Da wir nun die Analyse des Zwischengases sorgfältig durchgeführt haben, so konnten wir leicht das Volumen x an Kohlensäure finden, welches $100 \frac{e}{e'}$ Volumina desselben bei vollständiger Verbrennung liefern, und das Volumen y an Sauerstoff berechnen, welches sie dazu gebrauchen. Dann mufste offenbar gelten:

$$g = \frac{x}{0.551} \quad \text{und}$$

$$g = \frac{x + y}{1.088}$$

Mit Hilfe dieser Kontrollen erkennt man einen Irrtum bezüglich g sehr genau. Doch ist die Methode nur für Leuchtgasluftmischungen

anwendbar gewesen, weil die Leuchtgaskohlensäuremischungen, die in einem grofsen 800 Literbehälter gemacht und darin über Wasser aufbewahrt wurden, schwere Kohlenwasserstoffe (Benzol, Äthylen) an das Sperrwasser abgeben, wodurch die Konstanten 0.551 und 1.088 wesentlich alteriert werden.

Zur Verdeutlichung der Rechnung greifen wir zwei Versuche, welche Nr. 16 und 17 tragen, heraus. x ist bei ihnen nicht bestimmt, daher mufs der Wasserdampf auf dem beschriebenen Umwege $[2(f - x) + 2]$ berechnet werden.

Versuch 16.

Sauerstoff im Anfangsgas mit der Bunte-Bürette = 15.42 %
Sauerstoff im Leuchtgas nach Lubberger gef. = 0.4 %

Anfangsgas	Zwischengas		Zwischengas pro 100 Mole Anfangsgas
	a 5.17 % CO_2	$\frac{ae'}{e}$	4.228 CO_2
f 15.42 % O_2			
	b 9.46 % CO	$\frac{be'}{e}$	7.736 CO
c' 59.48 % N_2			
	c 11.88 % H_2	$\frac{ce'}{e}$	9.715 H_2
g 26.7 im Leuchtgas			
	d 0.76 % CH_4	$\frac{de'}{e}$	0.621 CH_4
	e 72.73 % N_2	e'	59.48 N_2
		Summa	81.78

Die Kontrolle liefert:

$$g = \frac{x}{0.551} = 22.8 \text{ und}$$

$$g = \frac{f + y}{1.088} = 23.3.$$

Es kann also nicht zweifelhaft sein, dafs f zu niedrig bestimmt ist und deshalb g in der Analyse des Anfangsgases wesentlich zu hoch erscheint. Auch läfst sich angeben, wie grofs der Fehler ist und was die richtigen Zahlen sein dürften, nämlich:

Anfangsgas	Zwischengas	Zwischengas pro 100 Mole Anfangsgas
	a 5.17 % CO_2	$a\frac{e'}{e}$ 4.38 CO_2
f 16.0 % O_2		
	b 9.46 % CO	$b\frac{e'}{e}$ 8.01 CO
c' 61.62 % N_2		
	c 11.88 % H_2	$c\frac{e'}{e}$ 10.07 H_2
g 23.92 % im Leuchtgas		
	d 0.76 % CH_4	$d\frac{e'}{e}$ 0.64 CH_4
	e 72.73 % N_2	e' 61.62 N_2

Auf der Basis der offenbar zu niedrigen Sauerstoffbestimmung ergibt sich die kalorimetrische Temperatur zu hoch und zwar wie folgt:

Heizwert pro 1 l Leuchtgas (0°, 760 mm, trocken)	5280 g cal.
„ „ 100 Mole Anfangsgas	3 158 400 „ „
„ „ 100 $\frac{e'}{e}$ Mole Zwischengas	1 202 050 „ „
In der Flamme freiwerdende Wärme	1 956 350 g cal.

Die spezifischen Wärmen sind für die zu erhitzenden Volumina nach Mallard und Le Chatelier:

$CH_4 + CO$	41.225 + 0.01877 t
$CO + N_2 + H_2$	520.040 + 0.09385 t
H_2O	145·928 + 0.05365 t
	707.193 + 0.16627 t

Daraus würde dann t viel zu hoch, nämlich zu 1909° C. folgen.

Dagegen würde die durch die Kontrollgleichungen nahegelegte Zusammensetzung des Anfangsgases bei entsprechender Rechnung ergeben:

Heizwert des Anfangsgases :	2838026 g cal.
„ „ Zwischengases:	1244300 „ „
Freiwerdende Wärme :	1593726 g cal.

Die spezifischen Wärmen vereinigen sich in diesem Falle zu

$$739.37 + 0.17466\ t$$

und die Temperatur wird

$t = 1572$ über Zimmertemperatur $= 1592°$ Celsius.

Wir ermittelten bei diesem Versuch in der Flamme mit dem dickeren Thermoelement ohne Kompensation einen Höchstausschlag von 14.85 Millivolt. Dem entspricht nach den Angaben des nächsten Paragraphen eine korr. thermoelektrische Temperatur von 1660° C.

Bei Versuch 17 waren analog im Anfangsgas 24.1% Leuchtgas und 75.9% Luft.

Die Zusammensetzung des Zwischengases war:

CO_2	CO	H_2	CH_4	N_2
4.72	10.98	13.0	0.22	71.08%.

Wir wollen hier die Kontrolle etwas anders führen. Der Stickstoff aus Luft und Leuchtgas betrug hier im Anfangsgas 61.49%. Nun ergeben 100 Mole Zwischengas bei vollständiger Verbrennung 15.92 Mole Kohlensäure. Aus dieser Zahl und den Stickstoffgehalten von Zwischengas und Anfangsgas berechnet sich der Leuchtgasgehalt im Anfangsgas zu 25%. Auf der anderen Seite verbrauchen 100 Mole Zwischengas zur vollständigen Verbrennung 12.43 Mole Sauerstoff. Aus dieser Zahl, dem Stickstoffgehalt und dem Sauerstoffgehalt im Anfangsgas von 16% berechnet sich der Leuchtgasgehalt im Anfangsgas zu 24.5%. Die Übereinstimmung beider Zahlen mit den gefundenen 24.1% ist wesentlich besser als beim ersten Versuch. Doch ist diesmal der Leuchtgasgehalt wohl etwas zu klein bestimmt; ganz konform damit berechnet sich mit den Wärmen nach Mallard und Le Chatelier ein annähernd richtiger aber doch zu kleiner Wert, nämlich 1444°. Nach Langens Werten erhält man 1582°, wozu in jedem Falle die Zimmertemperatur tritt. Dadurch wird $t = 1464°$ bezw. 1602°. Die thermoelektrische Messung führte auf 1550° C., für ein Thermoelement der Dicke Null. In allen späteren Fällen haben wir den Wasserdampf aus x berechnet, um wenigstens in diesem Punkte etwas bessere Sicherheit zu erreichen.

§ 9. Die Verteilung der Temperatur im Reaktionsraum.

Die folgenden Daten sind bestimmt worden, einerseits um zu ermöglichen, thermoelektrische Messungen mit dem dicken Thermoelement und dem Ausschlagsinstrument oder solche, die entweder mit dem dicken oder dem dünnen unter Kompensation der E.M.K. gemacht sind, auf die Dicke Null zu extrapolieren. Sie dienten gleichzeitig zur Unterlage für gewisse Überlegungen über die Natur

der eigentümlichen Aureole, welche man oberhalb des Innenkegels der Flamme deutlich sieht. Diese Aureole ist sehr lichtschwach. Man sieht sie nur im Dunkeln. Die Lötstellen beider Thermoelemente befanden sich in der früher beschriebenen symmetrischen Position zum Flammenkegel. Die Einrichtung war so getroffen, dafs der Übergang von Ausschlags- zu Kompensationsmessung einfach durch Umlegen einer Wippe, der Übergang von der Messung des einen zur Messung des anderen Thermoelementes durch Umlegen einer anderen Wippe bewerkstelligt wurde. Dabei war sorgfältig darauf geachtet, dafs die Leitung nicht erheblichen, im Falle der Messung mit dem Ausschlagsinstrument in Betracht kommenden Widerstand aufwies. Als Nullinstrument bei der Kompensationsmessung diente ein hochempfindliches Galvanometer. Mehrere Messungen derselben Mefsreihe sind zu Mitteln vereinigt.

Höhe der Elemente über der Fl.-Spitze in ccm	Millivolt, gem. m. d. dicken Element[1] (0.285 mm Φ)		Millivolt, gem. m. d. dünnen Element (0.095 mm Φ)		Temperatur in ° C. extrapoliert auf d. Dicke Null
	unkompens.	kompens.	unkompens.	kompens.	
0.2	13.85	14.30	13.60—13.80	15.90	1570
0.9	12.70	13.30	12.45	14.55	1450
(1.2	13.20	13.74	12.50	14.40	1425)
1.35	12.55	12.95	12.20	14.05	1410
4.0	11.40	11.70	10.90	12.38	1270

Die Werte für 1.2 cm Abstand sind in Klammern gesetzt, weil, wie aus der Messung für das dicke Element hervorzugehen scheint, die Stellung desselben nicht ganz symmetrisch im Sinne der früheren Darlegungen war. Erheblich kann der Fehler indessen nicht sein. Die Zahlen geben den ganzen Temperaturabfall durch die Aureole, soweit diese für gewöhnlich sichtbar ist. Während der Messung konnte die Aureole nicht beobachtet werden, weil das intensive Glühen des Platin- resp. das Platinrhodiumdrahtes das schwache Licht der Aureole nicht wahrnehmen liefs. Nach Entfernung des

[1] Der Übersicht wegen geben wir die Beziehung für die E.M.K. unserer Thermoelemente zur Temperatur:

800°	7.25 M.V.	1100°	10.65 M.V.	1400°	14.40 M.V.
900°	8.35 M.V.	1200°	11.85 M.V.	1500°	15.75 M.V.
1000°	9.50 M.V.	1300°	13.10 M.V.	1600°	17.15 M.V.

Thermoelementes konnte jedoch die Aureole noch jenseits der letzten Stellung bequem beobachtet werden. Die Rohrdimensionen bei diesen Versuchen waren: Durchmesser des inneren Rohres 2.2 cm. Als äufseres diente ein geschweifter Zylinder von 4.5 cm Durchmesser, der oben auf 3.0 cm verengt war. Höhe des unteren Flammenkegels: 2 cm. Entfernung der unteren Flammenbasis von der oberen: 11 cm.

Zur Kenntnis der Temperaturverteilung von der vertikalen Flammenachse nach den Seiten hin wird folgende mit horizontaler Verschiebung ermittelte Zahlenreihe dienen. Doch kam bei dieser Bestimmung nicht reines Leuchtgas wie bei der vorigen zur Verwendung, sondern ein solches, dem soviel Kohlensäure (aus einer Bombe) zugesetzt war, dafs es 34.2% CO_2 enthielt. Dieses mit CO_2 verdünnte Leuchtgas zeigte die Erscheinung der Aureole nicht weniger ausgeprägt als das reine Leuchtgas. Der innere Kegel, dessen Höhe in allen Fällen von dem Verhältnis Gas zu Luft abhängig ist, — bei Vermehrung der Primärluft wird er kleiner — war hier 1.0—1.3 cm. Die Rohrdimensionen bei diesem Versuche waren folgende:

Durchmesser des inneren Rohres 3 cm. Das äufsere Rohr war wiederum ein gebauchter Zylinder von 4.5 cm Durchmesser, oben auf 3.6 cm verengt. Abstand der beiden Flammen 11 cm. Sichtbare Höhe der Aureole 2.2 cm. Übereinstimmend mit den früheren Versuchen diente ein gewöhnlicher Teclubrenner von 1.6 cm Durchmesser, auf den das innere Rohr in einer Länge von 50 cm Höhe vermittels eines Gummischlauches aufgedichtet war. Die Messung ergab 0.5 cm über der Spitze des Kegels mit dem feinen Thermoelement nach der Kompensationsmethode:

	Milli-Volt	Temp. °C.
In der Achse des Kegels		
1 cm von derselben	12.00	1210°
1.3 cm „ „	11.15	1140°
1.5 cm „ „	10.0	1040°

Möglichst an der Grenze der Aureole 9.2 bis 9.8 M-V. Sicher aufserhalb der Aureole 7.8 M-V. (850°). Diese Zahlen zeigen deutlich den rapiden Abfall der Temperatur nach der Seite hin. Die strahlungsfreie thermoelektrische Temperatur war hier nicht bestimmbar, weil wir die Thermoelemente nicht sicher an symmetrische Flammenstellen justieren konnten. In derselben Flamme wurden gemessen in vertikaler Richtung mit der früher beschriebenen Anordnung:

Höhe der Elemente üb. d. Sp. in ccm	Millivolt gem. m. d. dicken Element		Millivolt gem. m. d. dünnen Element		Extrapoliert auf d. Dicke Null in ° C.
	unkompens.	kompens.	unkompens.	kompens.	
0.5 [1]	11.00	11.13 bzw. 11.60	10.40 bzw. 10.90	12.30 bzw. 12.50	1250—90
2.25	9.4	9.88	8.9	10.3	1095
5.25	7.6	7.8	7.6	8.8	990

[1] Verschiedene Meſsreihen mit etwas veränderter Stellung.

§ 10. Die erste Versuchsreihe.

Es wurden zunächst 6 Versuche mit städtischem Leuchtgas ausgeführt, bei denen die „kalorimetrische“ Temperatur unbestimmt blieb. Die volumetrischen Analysen des Anfangs- und Zwischengases fehlen demgemäſs. Das dickere von unseren beiden Thermopaaren zeigte an den heiſsesten Stellen der Flamme bei Messung nach der Ausschlagsmethode stets nahe 1350°. Welche Werte dabei im Einzelnen beobachtet wurden, sieht man aus Spalte 1 der Tabelle 1 unter *a*. Auf eine genaue Reproduktion der Flamme kam es nicht an. Die Absicht des Versuchs ging lediglich dahin, die „chemische“ und die „thermoelektrische“ Temperatur in ein und demselben Temperaturgebiet mehrfach zu vergleichen. Die strahlungsfreie thermoelektrische Temperatur lag nach den Ermittelungen (siehe § 9) 160° bis 165° über dem nach der Ausschlagsmethode mit dem dicken Thermopaar gefundenen Wert. Die um 160° bezw. 165° erhöhten Temperaturen stehen unter korr. *t* in der Tabelle. Um jeweils wirklich die höchste Temperatur in der Flamme zu beobachten, maſsen wir wiederholt an verschiedenen Stellen dicht am Kegel. Die Temperatur ist indessen an dem dünnen Innenkegel, dort wo die Verbrennung stattfindet, wesentlich gleich. (Von der tiefsten Kegelpartie nahe der Flammenbasis ist dabei abgesehen.) Die Abnahmestelle der Gase lag hoch über der Zone der Verbrennung, denn wir benutzten mit Ausnahme des ersten Versuches von oben eingehängte Porzellankapillaren, wie in § 6 beschrieben, deren Mündung jeweils 6 cm über der Spitze des inneren Kegels blieb. Es ist hinzuzufügen, daſs Messung mit den Thermopaaren und Gasabnahme nach einander (nicht gleichzeitig) erfolgten.

Beim ersten Versuch lag sicher eine Störung vor. Wir arbeiteten nämlich in diesem Falle mit einem Teclubrenner, auf den wir ein

Drahtnetz legten, liefsen also das Innenrohr des Flammenspalters ganz weg und suchten seine Wirkung durch das Metallnetz auf dem Brenner zu ersetzen. Das ist zu widerraten. Die Flamme ist höchst unruhig und sitzt schlecht auf. In allen folgenden Versuchen diente die beschriebene Anordnung mit langem Innenrohr.

Beim zweiten Versuch sogen wir die Gase durch einen seitlichen Stutzen, wie ihn die Photographie 2 darstellt, aber nicht mit einer eingeschobenen Röhre, die in den Innenraum hineinragte, sondern direkt aus dem angeblasenen Stutzen. Dabei war der Stutzen nicht unten, sondern ziemlich weiter oben angebracht, nämlich 5 cm über der Spitze des Flammenkegels. Dies ist eine unsichere Methode, denn es kondensierte sich leicht Feuchtigkeit in diesem Stutzen. Im übrigen war der Flammenspalter stets bis auf das benutzte Aufsenrohr derselbe. Das Innenrohr hatte 1.6 cm l. W., die Aufsenrohre variierten zwischen 3 cm und 3.5 cm l. W. Die Länge des gläsernen Innenrohres über dem Brenner war 60.0 cm, der Abstand der Basisfläche beider Flammen 10.0 cm. In der Tabelle I sind nun die direkt bestimmten Gewichte von Kohlensäure und Wasserdampf aufgeführt, ferner die direkt bestimmten Volumina von Kohlenoxyd und Wasserstoff. Wir heben nochmals hervor, dafs nicht etwa dasselbe Volumen Zwischengas, welches die in Kolumne 2 und 3 angeführten Gewichte von Kohlensäure und Wasserdampf an die Absorptionsgefäfse abgab, die in 4 und 5 namhaft gemachten Volumina CO, H_2 und CH_4 enthalten hat. Diese entstammen vielmehr der Analyse eines willkürlich gewählten aliquoten Teiles von dem durch die Absorptionsgefäfse aspirierten Gas, dessen Gesamtvolumen nur grob bestimmt wurde. Es betrug 2 bis 3 Liter. Sie sind angeführt, damit man erkennen kann, wieviel Sicherheit der aus ihnen gebildete Quotient x' beanspruchen kann. Es ist klar, dafs er sehr unsicher wäre, wenn man ihn aus einer Analyse berechnete, bei der die gefundenen Volumina von einem der beiden Gase nur einige Zehntel Kubikzentimeter betragen. Über die Analyse selbst ist folgendes zu bemerken. Von den über Wasser (das mit Alkali versetzt war) hinter dem Absorptionsapparaten aufgefangenen Gasen wurden Proben über Quecksilber geführt und in dem Hempelschen Quecksilberapparat gemessen. Danach wurden sie zur Vorsicht mit rauchender Schwefelsäure und Kalilauge behandelt, um ungesättigte Kohlenwasserstoffe zu absorbieren. Bei der erneuten Ermittelung des Volumens nach dieser Behandlung zeigt sich deren Abwesenheit in allen Fällen. Die früher erwähnten Spuren von Acetylen waren zu klein, um bei dieser

Messung volumetrisch festgestellt zu werden. Von ihnen ist in § 14 die Rede. Nun wurden die Gasproben in Berührung mit Phosphor sich selbst überlassen, um allen Sauerstoff zu entfernen. Sauerstoff ist, wie in § 14 gezeigt wird, im Zwischengas nicht in bestimmbarer Menge vorhanden, aber da die Absorptionsapparate, durch die das Gas in den Aspirator gesogen wird, von Haus aus mit Luft gefüllt waren, so war er in diesen Gasproben naturgemäfs stets vorhanden. Das Volumen des sauerstofffreien Gases wurde wieder bestimmt, eine gemessene Menge Luft beigefügt und alles Verbrennliche nach der Methode von Dennis und Hopkins[1] über Quecksilber an einer glühenden Platinspirale verbrannt. Die dabei eintretende Kontraktion, die Bestimmung der erzeugten Kohlensäure und die Ermittelung des unverbrannten Sauerstoffes lieferten die Daten, um die drei brennbaren Gasbestandteile, Kohlenoxyd, Wasserstoff und Methan zu berechnen. Die Berechnung ist bis auf die zweite Dezimale durchgeführt. Über die erste Dezimale hinaus sind die Zahlen nicht als sicher anzunehmen.

Nr.	I a[1] °C.	II CO_2 g	III H_2O g	IV H_2 ccm	V CO ccm	VI CH_4 ccm	VII x	VIII x_1	IX t °C. korr.	X K aus $x \cdot x_1$	XI K ber. aus t korrig.
1	1350	0.2488	0.3803	3.88	3.55	0.05	3.74	0.915	1510	3.46	—
2	1340	0.1473	0.2800	6.12	5.63	0.37	4.65	0.92	1500	4.27	3.85
3	1360	0.1471	0.3202	6.39	4.86	0.043	5.31	0.76	1525	4.04	3.97
4	1350	0.2612	0.4860	6.09	4.85	0.02	4.54	0.80	1510	3.62	3.90
5	1350	0.2804	0.5117	6.71	5.57	0.13	4.47	0.83	1510	3.69	3.90
6	1330	0.1732	0.3082	7.00	5.44	0.06	4.35	0.78	1490	3.39	3.80

[1] Unter a stehen die Temperaturen, welchen den Angaben des dicken Thermopaares am Ausschlaginstrument entsprechen.

Die Werte der Kolumne XI fufsen auf Mallard und Le Chateliers spezifischen Wärmen. Wie sie sich zu Langens Werten verhalten, sieht man aus der graphischen Darstellung in Kurventafel (S. 51).

Das Resultat der ersten Versuchsgruppe war die Erfahrung, dafs die aus der thermoelektrischen Temperatur des heifsesten Flammenteiles berechnete Gleichgewichtskonstante mit derjenigen nahezu übereinstimmt, welche die chemische Untersuchung der 6 cm

---

[1] Dennis und Hopkins, *Z. anorg. Chem.* 19 (1898), 179.

über der Fammenspitze abgenommenen Gase ergab. An dieser Abnahmestelle sind die Gase, wie aus § 9 zu ersehen ist, mehr als 300° C. kälter. Das Resultat war überraschend, denn man hätte denken sollen, daſs sich das Gleichgewicht in der Zeit verschob, welche die Gase brauchten, um von dem Kegel durch die Aureole zu der Abnahmestelle aufzusteigen. Eine Überschlagsrechnung lehrte, daſs diese Zeit von der Gröſsenordnung 10^{-1} sec. (zirka $^1/_7{}'$ bis $^1/_{10}{}''$) war.

Es fragte sich danach zunächst, ob etwa die Sache so läge wie SMITHELLS und INGLE angegeben haben, daſs die chemische Bestimmung der Gleichgewichtskonstante aus unbekannten Gründen stets Werte in der Nähe von 4 liefert. Die drei Werte die SMITHELLS und INGLE selbst für Leuchtgas bestimmt haben, und die in § 4 mitgeteilt sind, liegen ja auch etwa in demselben Bereich wie die Werte der ersten Versuchsgruppe. Das lieſs sich entscheiden, wenn man die Flammentemperatur änderte. Sie zu erhöhen (durch Zusatz von Sauerstoff zum Gas) hätte den Miſsstand gebracht, daſs sie von dem Gebiet weiter abrückte, in welchem HAHNS Werte ermittelt sind, und in Bereiche kam, in denen man mit dem dünnen Thermoelement nicht mehr unter Kompensation messen kann und wo auch die Störungen durch Dissoziation zu befürchten sind. Deshalb schien es richtiger, sie durch Kohlensäurezusatz zu erniedrigen.

§ 11. Die zweite Versuchsgruppe.

Die Erwägungen am Schlusse des vorigen Paragraphen veranlaſsten zunächst ein Leuchtgaskohlensäuregemenge zu verwenden, welches zu etwa $^1/_4$ aus Kohlensäure, zu $^3/_4$ aus Leuchtgas bestand. Die Versuche, welche mit diesem Gasgemenge ausgeführt wurden, bilden die zweite Versuchsgruppe. Es wurde in allem so verfahren, wie bei der ersten Versuchsgruppe. Eine Analyse des Anfangsgases, welche nur informatorischen Charakter besaſs, ergab:

28 % Leuchtgas
10.8 „ CO_2
61.2 „ Luft.

Der Flammenspalter verlangte für dieses Gas in manchem etwas andere Dimensionen. Sie waren:

Durchmesser des inneren Rohres	3.0 cm
„ „ äuſseren „	4.5 „
Entfernung der einen Flammenbasis von der anderen	10 „

Der Gasverbrauch betrug pro Stunde 140 Liter des Kohlensäureleuchtgasgemenges. Die Messung geschah mit dem dickeren Thermoelement unter Benutzung eines Ausschlagsinstrumentes wie bei der ersten Versuchsgruppe, und die Korrektur für das strahlungsfreie Thermoelement geschah nach derselben Weise wie dort. Die Messung der Temperatur ergab in beiden Fällen denselben Maximalwert. Die Gase wurden 6 cm über der Spitze des Innenkegels mit einer von oben eingehängten Porzellankapillare abgenommen. Die Tabelle II gibt die Resultate ganz analog wie Tabelle I.

Tabelle II.

Nr.	t^0 a	CO_2 g	H_2O g	H_2 ccm	CO ccm	CH_4 ccm	x	x'	t^0 korrig.	K ber. aus $x \cdot x$	K ber. aus t^0 korrig.
7	1240	0.4071	0.4280	4.9	6.35	0.0	2.57	1.3	1370	3.34	3.33
8	1240	0.3545	0.3785	4.09	4.97	0.0	2.61	1.22	1370	3.18	3.33

Nach diesen beiden Versuchen sah es nicht so aus, als ob die Gleichgewichtskonstante im Sinne von Smithells und Ingle unabhängig von der Temperatur den Wert von zirka vier annähme. Es schien vielmehr wahrscheinlich, dafs die Gase das der höchsten Temperatur entsprechende Gleichgewicht erreichten und festhielten, während sie das Abkühlungsgebiet bis zur Porzellankapillare durchströmten. Diese beiden Versuche waren aber in einem Temperaturgebiet vorgenommen, das dem der ersten Versuchsgruppe noch sehr nahe lag. Deshalb wurde eine dritte Versuchsgruppe bei noch tieferer Temperatur ausgeführt.

§ 12. Die dritte Versuchsgruppe.

Diesmal wurde ein Gemisch von annähernd 60% Leuchtgas und 40% Kohlensäure gewählt. Im übrigen wurde in allem so verfahren, wie bei der zweiten Versuchsgruppe und auch derselbe Flammenspalter benutzt. Die informatorische Analyse des Anfangsgases ergab:

21 % Leuchtgas
13.6 „ CO_2
64.6 „ Luft.

Die Resultate der dritten Versuchsgruppe waren:

Nr.	t^0 a	CO_2 g	H_2O g	H_2 ccm	CO ccm	CH_4 ccm	x	x'	t^0 korrig.	K aus $x \cdot x'$	K ber. aus t^0 korrig.
9	1180	0.7136	0.4027	2.79	5.62	0.03	1.38	2.01	1255	2.77	2.71
10	1180	0.6196	0.3426	2.66	5.04	0.00	1.35	1.89	1255	2.56	2.71
11	1180	0.7607	0.4726	2.54	4.42	0.00	1.52	1.73	1255	2.65	2.71
12	1180	0.6582	0.3820	2.46	4.64	0.02	1.42	1.88	1255	2.66	2.71

Die Zahlen der drei letzten Kolumnen liefsen uns nicht mehr zweifeln, dafs die Flammengase die thermodynamisch berechnete Konstante des Wassergasgleichgewichtes wirklich aufweisen. Die Einstellung desselben ist hier in der sehr kalten Flamme darum überraschend, weil, wie wir in Versuchsgruppe 1 sahen, das Gleichgewicht aufserhalb des Verbrennungskegels bei derselben Temperatur sich nicht der Temperatur gemäfs einstellt. Bei derselben Temperatur stellt sich also das Wassergasgleichgewicht dann ein, wenn diese Temperatur in der Verbrennungszone, und dann nicht ein, wenn sie in der Abkühlungszone herrscht.

In der Verbrennungszone ist mithin ein katalytischer Einflufs tätig, der in der Abkühlungszone fehlt. Dieser katalytische Einflufs wird nicht von der Gefäfswand geübt, denn die Reaktion verläuft im wandlosen Raum. Ohne den Katalysator stellt sich das Wassergasgleichgewicht dicht unter 1500° nur relativ langsam ein! Wir vermuten, dafs die Aufteilung des freien Sauerstoffs bei der Verbrennung zur Gleichgewichtseinstellung Anlafs gibt. Wenn dies so ist, so dürfen wir erwarten, dafs die Kohlenoxyd-Wasserstoff-Luftflamme das Gleichgewicht bei analogem Vorgehen liefert, während die Kohlensäure-Wasserstoff-Luftflamme es nicht geben wird. Der Umstand, dafs die Kräfte klein sind, ist für das Ausbleiben der Gleichgewichtsverschiebung im Abkühlungsgebiete jedenfalls erheblich. Denken wir uns — um den experimentellen Verhältnissen nahe zu kommen — 8 Mole Kohlenoxyd, die mit 19 Molen Wasserdampf, 4 Molen Kohlensäure und 11 Molen Wasserstoff bei 1430° im Gleichgewicht sind, ohne sonstige Veränderung auf 1110° abgekühlt. Bei dieser Temperatur würden sie ins Gleichgewicht gelangen, wenn sie sich gemäfs der Wassergasreaktion bei konstantem Volumen umsetzen zu 7 Molen CO, 18 Molen H_2O, 5 Molen CO_2 und 12 Molen H_2, bezw. wenn ihre Konzentration im Verhältnis $\frac{8}{7}$ bezw. $\frac{19}{18}$, bezw. $\frac{4}{5}$, bezw. $\frac{11}{12}$ geändert wird. Die isotherm reversible Ausführung dieser Konzentrations-

änderung liefert, wie eine leichte Rechnung lehrt, bei 1110° C. im kalorischen Maſs die Arbeitsgröſse von nur 681 g cal.. Dieser kleine Betrag miſst das Ungleichgewicht, in welches die betrachteten 42 Mole durch die beschriebene Abkühlung bei fest gefrorenem Gleichgewicht geraten. Deutlicher wird die Kleinheit dieses Betrages noch, wenn wir darauf hinweisen, daſs die Triebkraft, welche dieses Ungleichgewicht bei 1110° in ein Gleichgewicht zu verwandeln strebt, im elektrochemischen Maſs die Gröſsenordnung 10^{-3} Volt nicht überschreitet. Durch diese Kleinheit der Kräfte erscheint die zuerst höchst fremdartige Tatsache verständlich, daſs sich noch bei 1500° Langsamkeit des Umsatzes in dem Gasgemenge (bezw. Ausbleiben desselben während der kurzen Abkühlungsdauer) zeigt.

Es blieb übrig den Nachweis zu führen, daſs die Gase wirklich bereits dicht über dem Verbrennungskegel in demselben Verhältnis der Konzentrationen stehen, wie hoch darüber. Dem widmeten wir eine weitere Versuchsgruppe; bei einer Anzahl der bezüglichen Versuche bestimmten wir auch die kalorimetrische Temperatur mit, deren Ermittelung auch die schon mitgeteilten Versuche 16 und 17 (siehe § 8) dienten.

§ 13. Die vierte Versuchsgruppe.

Die drei ersten Versuche geben wir zunächst in der früheren Art tabellarisch. Das benutzte Gas hatte fast ganz die Zusammensetzung wie in der dritten Versuchsgruppe. Das gekühlte Platinrohr stand mit seiner Öffnung über der Mitte des Flammenkegels und der Spielraum zwischen dem Verbrennungskegel und dem Platinrohr war 0.5 cm. Die Mündung der Porzellankapillare war 4—6 cm über der Flammenspitze. Oben bezeichnet Abnahme mit der Porzellan-, unten mit der Platinkapillare.

Abnahme	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII
	°C. a	CO_2 g	H_2O g	H_2 ccm	CO ccm	CH_4 ccm	x'	x	t° korr.	K aus $x \cdot x^1$	K aus t° korrig.	Nr.
oben	1190	0.4020	0.3498	4.4 4.43	5.93 6.06	0.00 0.02	1.35 1.37	2.127	1265	2.89	2.76	13
unten		0.5006	0.4153	3.70 4.15	5.05 5.66	0.00 0.04	1.36 1.36	2.028		2.77	2.76	
oben	1170	0.4851	0.3315	1.94	3.45	0.00	1.78	1.67	1230	2.97	2.60	14
unten		0.5381	0.4004	3.44	5.90	0.09	1.71	1.82		3.12	2.60	
oben	1190	0.4908	0.3601	3.00	4.90	0.00	1.63	1.795		2.92	2.76	15
unten		0.5175	0.4160	3.31	4.78	0.07	1,44	1.965	1265	2.82	2.76	

Hieran schlossen sich die früher mitgeteilten Versuche 16 u. 17. Die übrigen Versuche geben wir in etwas anderer Darstellung.

Versuch 18 und 19.

Ausgeführt mit unverdünnten Leuchtgas der folgenden Zusammensetzung:

CO_2	C_nH_m[1]	CO	O_2	CH_4	H_2	N_2
1.80	4.21	8.72	0.40	32.16	46.80	5.91 %

Versuch 18. — **Versuch 19.**

a) Bestimmung der Gleichgewichtskonstante.

Versuch 18.

1) Gasabnahme hoch über dem Kegel gefunden

g	ccm
0.1138 H_2O	0.15 CH_4
0.0629 CO_2	1.21 CO
	1.45 H_2
$x = 4.41$	$x' = 0.8345$

2) Gasabnahme dicht über dem Kegel gefunden

g	ccm
Wasserbestimmung	0.21 CH_4
mifsglückt	2.97 CO
	3.89 H_2
	$x' = 0.763$

Versuch 19.

1) Gasabnahme hoch über dem Kegel gefunden

g	ccm
0.2680 H_2O	0.13 CH_4
0.1505 CO_2	5.05 CO
	6.20 H_2
$x = 4.354$	$x' = 0.814$

2) Gasabnahme dicht über dem Kegel gefunden

g	ccm
0.3808 H_2O	0.12 CH_4
0.2046 CO_2	3.18 CO
	4.056 H_2
$x = 4.55$	$x' = 0.786$

b) Thermoelektrische Temperatur in der heifsesten Zone:

1. a dickes Thermoelement und Ausschlagsinstrument,
   b dickes Thermoelement und Kompensation der E.M.K.
2. a dünnes Thermoelement und Ausschlagsinstrument,
   b dünnes Thermoelement und Kompensation der E.M.K.
3. korrigierte thermoelektrische Temperatur.

Versuch 18.

	Millivolt (zwei Mefsreihen)	
1. a	14.65	14.70
b	15.25	15.20
2. a	14.00	14.10
b	15.65	15.65
3.	16.08 = 1522° C.	

Versuch 19.

	Millivolt
1. a	14.40
b	14.80
2. a	13.90
b	15.95
3.	16.52 = 1551° C.

[1] Äthylen plus Benzol.

c) Bestimmung der kalorimetrischen Temperatur.

Versuch 18.

Anfangsgas	Zwischengas	Zwischengas pro 100 Vol. Anfangsgas
16.09 % O_2	5.39 % CO_2	4.559 CO_2
	8.99 „ CO	7.604 CO
62.05 „ N_2	11.80 „ H_2	9.981 H_2
	0.47 „ CH_4	0.397 CH_4
23.45 „ Leuchtgas	73.35 „ N_2	62.05 N_2
	daraus $x' = 0.762$	Sa. 84.59 Vol.
		+20.15 H_2O
		(berechnet aus x)

Kontrollen: $\frac{x}{0.551} = \frac{12.56}{0.551} = 22.8$

$$\frac{y+f}{1.088} = \frac{9.577 + 16.09}{1.088} = 23.6.$$

Versuch 19.

Anfangsgas	Zwischengas	Zwischengas pro 100 Vol Anfangsgas
15.50 % O_2	4.92 % CO_2	4.106 CO_2
	10.00 „ CO	8.345 CO
59.86 „ N_2	13.26 „ H_2	11.065 H_2
	0.08 „ CH_4	0.067 CH_4
26.22 „ Leuchtgas	71.74 „ N_2	59.86 N_2
	daraus $x' = 0.756$	Sa. 83.44 Vol.
		+18.28 H_2O
		(berechnet aus dem Mittel beide x-Werte.)

Kontrollen: $\frac{x}{0.551} = \frac{12.518}{0.551} = 22.72$

$$\frac{y+f}{1.088} = \frac{9.839 + 15.50}{1.088} = 23.29.$$

Versuch 18.

Aus den Kontrollen berechnet sich der Gehalt an Leuchtgas im Anfangsgas zu 22.8 bezw. 23.6 %. Gefunden wurde 23.45 %.

Die Zusammensetzung des Anfangsgases ist also genügend sicher, um den kalorimetrischen Heizwert zu berechnen.

Versuch 19.

Aus den Kontrollen berechnet sich der Gehalt an Leuchtgas im Anfangsgas zu 22.72 bezw. 23.29. Gefunden wurde 26.22.

Der Sauerstoff im Anfangsgas ist also zu niedrig und damit das Leuchtgas im Anfangsgas zu hoch bestimmt. Der daraus berechnete kalorimetrische Heizwert mufs notwendig wesentlich zu hoch sein.

Kalorimetrische Temperatur zu Versuch 18.

Heizwert pro 100 Mole Anfangsgas trocken bei 0° und 760 mm (mit JUNKERS' Kalorimeter)	= 2847000 g cal.
Heizwert des Zwischengases, das aus 100 Molen Anfangsgas ensteht 7.604 × 68000 + 9.981 × 57400 + 0.397 × 190000	= 1165400 g „
In der Flamme pro 100 Mole Anfangsgas freiwerdende Wärme	= 1681600 g cal.

Das aus 100 Molen trockenen Anfangsgases entstehende Zwischengas verlangt zur Erwärmung um 1° C.

Grammkalorien

	α) nach MALLARD und LE CHATELIER	β) nach LANGEN
(CO_2 + CH_4):	42.126 + 0.019180 t	43.1172 + 0.012886 t
(H_2O):	156.767 + 0 057629 t	159.1850 + 0.043322 t
(permanente Gase):	538.312 + 0.097151 t	541.4976 + 0.047779 t
Insgesamt:	737.205 + 0.173960 t	743.7998 + 0.103987 t

Daraus berechnet sich die kalorimetrische Temperatur im Hinblick auf den Wert der Wärme = 1681600 g cal.

	α) nach MALLARD und LE CHATELIER	β) nach LANGEN
	1644°	1778°
Zimmertemperatur	+20	+20
	1664° C.	**1798° C.**

Kalorimetrische Temperatur zu Versuch 19.

Die beiden Kontrollrechnungen begründen die Vermutung, dafs der Sauerstoff im Anfangsgas um $^1/_2$ % zu niedrig bestimmt ist. Dies vorausgesetzt ergibt sich der Leuchtgasgehalt im Anfangsgas zu 24 % und die kalorimetrische Temperatur mit den Werten von MALLARD und LE CHATELIER zu nahezu 1600° C.

Wir haben mit unverdünntem Leuchtgas keine weiteren Versuche gemacht. Doch ersieht man aus Versuch 19 deutlich, dafs die Konstanten dicht über und hoch über dem Kegel fast dieselben sind. Wir haben dicht über dem Kegel

$$x \cdot x' = 4.55 \cdot 0.786 = 3.576 = K_{\text{unten}}$$

hoch über dem Kegel

$$\varkappa \cdot \varkappa' = 4.354 \cdot 0.814 = 3.544 = K_{\text{oben}}.$$

Eigentümlich ist, dafs die Einzelwerte von $\varkappa$ und $\varkappa'$ eine gegenläufige Bewegung sowohl bei Versuch 19 als bei Versuch 15 zeigen, so dafs $\varkappa'$ bei Abnahme oben, $\varkappa$ bei Abnahme unten gröfser ist, während das Produkt gleich oder fast gleich ist. Auf der anderen Seite sieht man aus den drei Bestimmungen von $\varkappa'$ bei Versuch 18 und den drei entsprechenden Bestimmungen bei Versuch 19, dafs die $\varkappa'$-Werte auch bei zeitlich verschiedenen Gasentnahmen an gleichen Stellen nicht identisch sind. Denn in Versuch 18 wie 19 stimmt der dritte $\varkappa'$-Wert (unter *c*) mit dem $\varkappa'$-Wert der gravivolumetrischen Bestimmung 2) und differiert vom $\varkappa'$-Wert der gravivolumetrischen Bestimmung 1), obwohl dieser dritte $\varkappa'$-Wert aus einem Gase gewonnen ist, dafs in derselben Höhe wie das Gas zur gravivolumetrischen Bestimmung 2) abgesogen wurde. Die nächstliegende Deutung dürfte die sein, das die Methanmengen, die im Zwischengas auftreten auf und niederschwanken. Eine Schwankung derselben kann die gekennzeichnete Folge haben, da sie ebenso wirkt, wie eine Änderung in der Zusammensetzung der verbrennenden Gasmasse.

Der Vergleich der aus der korrigiert thermoelektrischen Temperatur berechneten und der chemisch bestimmten Gleichgewichtskonstanten befriedigt in allen Fällen. Die Versuche 18 und 19 scheinen uns ferner in Verbindung mit 16 und 17 eine gute Grundlage für die Annahme abzugeben, dafs auch die aus richtigen Daten abgeleitete kalorimetrische Temperatur mit der thermoelektrischen übereinstimmt. Die letzten 4 Versuche wurden wieder mit Leuchtgaskohlensäuremischungen gemacht.

Versuche mit Kohlensäure-Leuchtgasmischung.

Versuch 20.		Versuch 21.	
a) Gleichgewichtskonstanten.			
1) Gasabnahme hoch	über dem Kegel	1) Gasabnahme hoch	über dem Kegel
0.2497 g H_2O	mifsglückt	0.3762 g H_2O	0.32 ccm CH_4
0.4047 g CO_2		Mifsglückt CO_2	3.45 ccm CO
			2.99 ccm H_2
$\varkappa = 1.509$			$\varkappa' = 1.16$

2) Gasabnahme dicht über dem Kegel		2) Gasabnahme dicht über dem Kegel	
0.3456 g H_2O	0.05 ccm CH_4	0.4801 g H_2O	0.07 ccm CH_4
0.5237 g CO_2	4.07 ccm CO	0.5332 g CO_2	3.98 ccm CO
	2.29 ccm H_2		3.00 ccm H_2
$\varkappa = 1.613$	$\varkappa' = 1.777$	$\varkappa = 2.2$	$\varkappa' = 1.33$

b) Thermoelektrische Temperatur in der heifsesten Zone.
Bezeichnungen wie bei Nr. 18 u. 19.

1. b	11.55 Millivolt		1. b	12.05 und 12.10 Millivolt		
2. b	12.20 „		2. b	12.95 „ 13.00 „		
3.	12.53 „	= 1255° C.	3.	13.40 „	= 1324° C.	

c) Bestimmung der kalorimetrischen Temperatur:

Versuch 20.

Anfangsgas	Zwischengas	Zwischengas pro 100 Mole Anfangsgas
	16.198 % CO_2	12.797 CO_2
	8.348 „ CO	6.59 CO
14.10 % O_2	4.856 „ H_2	3.84 H_2
55.66 „ N_2	0.15 „ CH_4	0.12 CH_4
32.78 „ Leuchtgas + Kohlensäure	70.45 „ H_2	55.66 N_2
	daraus $\varkappa' = 1.684$	Sa. 79.006
		+ 19.97 H_2O berechnet aus $\varkappa$

Heizwert pro 100 Mole Anfangsgas . . . 1901760
Heizwert pro 79.006 Mole Zwischengas . 691336

Freiwerdende Wärme 1290424

α) Nach Mallard und Le Chatelier.

$$711.928\, t + 0.187730\, t^2 = 1290424$$

t = 1330° C. + Zimmertemperatur = 1350° C.

β) Nach Langen.

$$719.553\, t + 0.116173\, t^2 = 1\,290424$$

t = 1452 + Zimmertemperatur = 1472° C.

Versuch 21.

Anfangsgas	Zwischengas	Zwischengas pro 100 Mole Anfangsgas
	13.61 % CO_2	10.68 CO_2
	6.10 „ CO	4.79 CO
15.20 % O_2	5.18 „ H_2	4.06 H_2
58.72 „ N_2	0.3 „ CH_4	0.23 CH_4
27.66 „ Leuchtgas + Kohlensäure	74.81 „ N_2	58.72 N_2
	daraus $\varkappa' = 1.18$	Sa. 78.49
		+ 23.49 H_2O berechnet aus dem Mittel der beiden $\varkappa$.

Heizwert pro 100 Mole Anfangsgas . .	2 159859
Heizwert pro 78.49 Mole Zwischengas .	602464
Freiwerdende Wärme	1 557395

α) Nach MALLARD und LE CHATELIER.

$$781.854\,t + 0.19176\,t^2 = 1557395$$
$$t = 1521^\circ\ \text{C.} + \text{Zimmertemperatur} = 1541^\circ\ \text{C.}$$

β) Nach LANGEN.

$$759.556\,t + 0.11936\,t^2 = 1557395$$
$$t = 1660^\circ\ \text{C.} + \text{Zimmertemperatur} = 1680^\circ\ \text{C.}$$

Versuch 22. **Versuch 23.**

a) Gleichgewichtskonstanten.

Versuch 22.

1) Gasabnahme hoch über dem Kegel

0.3859 g H_2O	0.0 ccm CH_4
0.4297 g CO_2	3.45 ccm CO
	2.55 ccm H_2
$x = 1.91$	$x' = 1.35$

2) Gasabnahme dicht über dem Kegel

0.3493 g H_2O	0.0 ccm CH_4
0.4487 g CO_2	3.82 ccm CO
	2.70 ccm H_2
$x = 1.90$	$x = 1.41$

Versuch 23.

1) Gasabnahme hoch über dem Kegel

0.3860 g H_2O	0.09 ccm CH_4
0.4293 g CO_2	3.48 ccm CO
	2.78 ccm H_2
$x = 2.19$	$x' = 1.25$

2) Gasabnahme dicht über dem Kegel

0.4734 g H_2O	0.03 ccm CH_4
0.5327 g CO_2	0.352 ccm CO
	2.66 ccm H_2
$x = 2.17$	$x' = 1.32$

b) Thermoelektrische Temperatur in der heißesten Zone.

Bezeichnungen wie bei Nr. 18 u. 19.

Versuch 22.

1. b	12.15 Millivolt	
2. b	12.90 „	
3.	13.27 „	= 1313° C.

Versuch 23.

1. b	11.50 Millivolt	
2. b	12.60 „	
3.	13.15 „	= 1305° C.

c) Bestimmung der kalorimetrischen Temperatur.

Versuch 22.

Anfangsgas	Zwischengas	Zwischengas pro 100 Mole Anfangsgas
	12.65 % CO_2	10.19 CO_2
	8.45 „ CO	6.81 CO
15.0 % O_2	6.35 „ H_2	5.11 H_2
57.89 % N_2	0.69 „ CH_4	0.55 CH_4
28.71 % Leuchtgas + Kohlensäure	71.86 „ N_2	57.89 N_2
	daraus x' =	Sa. 80.56
		+ 19.361 H_2O berechnet aus dem Mittel der beiden x.

Heizwert pro 100 Mole Anfangsgas . .	2045052
Heizwert pro 80.56 Mole Zwischengas .	860890
Freiwerdende Wärme	1184162

α) Nach MALLARD und LE CHATELIER.

$$713.827\,t + 0.1820\,t^2 = 1184162$$
$$t = 1241.7^{\circ}\,\mathrm{C.} + \text{Zimmertemperatur} = \underline{1261.7^{\circ}\,\mathrm{C.}}$$

β) Nach LANGEN.

$$721.090\,t + 0.111434\,t^2 = 1184162$$
$$t = 1358 + \text{Zimmertemperatur} = 1378^{\circ}\,\mathrm{C.}$$

Versuch 23.

Anfangsgas	Zwischengas	Zwischengas pro 100 Mole Anfangsgas
	11.81 % CO_2	9.754 CO_2
	8.22 „ CO	6.79 CO
15.8 % O_2	6.21 „ H_2	5.13 H_2
60.92 % N_2	0,0 „ CH_4	0.0 CH_4
24.88 % Leuchtgas + Kohlensäure	73.76 „ N_2	60.92 N_2
	daraus x' =	Sa. 82.59
		+21.25 H_2O berechnet aus dem Mittel der beiden x

Heizwert pro 100 Mole Anfangsgas . .	1823554
Heizwert pro 82.59 Mole Zwischengas .	756380
Freiwerdende Wärme	1067174

α) Nach MALLARD und LE CHATELIER.

$$740.598\,t + 0.1874\,t^2 = 1067174$$
$$t = 1122^{0} + \text{Zimmertemperatur} = 1142^{0}\,\mathrm{C.}$$

β) Nach LANGEN.

$$748.012\,t^2 + 0.11483\,t^2 = 1067174$$
$$t = 1204^{0}\,\mathrm{C} + \text{Zimmertemperatur} = 1224^{0}\,\mathrm{C.}$$

Wir fassen schliefslich die Resultate der Versuchsreihen zusammen. Gefunden wurde:

1) für den Zusammenhang der Gleichgewichtskonstante mit der korrigierten thermoelektrischen Temperatur:

Nr. des Versuches	t ° C. korrig.	K ber. aus korrig. t ° C.	K gefunden bei Abnahme	
			oben	unten
19	1551	4.08	3.54	3.58
3	1525	3.97	4.04	
18	1522	3.96	3.68	
4	1510	3.90	3.62	
5	1510	3.90	3.69	
2	1500	3.85	4.27	
6	1490	3.80	3.39	
7	1370	3.33	3.34	
8	1370	3.33	3.18	
21	1324	3.05	—	2.93
22	1313	2.97	2.58	2.68
23	1305	2.93	2.74	2.86
13	1265	2.76	2.89	2.77
15	1265	2.76	2.92	2.82
9	1255	2.71	2.77	
10	1255	2.71	2.56	
11	1255	2.71	2.65	
12	1255	2.71	2.66	
20	1255	2.71	2.54	2.87
14	1230	2.60	2.97	3.12

2) für den Zusammenhang der thermoelektrischen und der kalorimetrischen Temperatur:

Nr. des Versuches	korr. thermoelektr. t ° C.	kalorimetrische Bestimmung	
		aus dem Anfangsgas t ° C.	aus den Kontrollrechn. t ° C.
16	1660		1592
17	1550	1464	
18	1522	1664	
19	1551		1600
20	1255	1350	nicht ausführbar
21	1324	1541	„ „
22	1313	1262	„ „
23	1305	1142	„ „

Wenn man aus der ersten dieser beiden Zusammenstellungen die Abweichungen der gefundenen $\varkappa$-Werte von denen, welche sich aus der korrigiert thermoelektrischen Temperatur berechnen, auszieht, so findet man, dafs der gefundene Wert (bei Bestimmungen

„oben“ und „unten“ ist das Mittel genommen) in 8 Fällen gröſser, in 12 Fällen kleiner als der berechnete ist. Alle 20 Versuche zusammen ergeben, daſs der gefundene Wert im Mittel um 0.07 zu klein gegenüber dem berechneten K-Wert ist. Ob dies in der Natur der Bestimmungsart liegt oder zufällige Gründe hat, muſs vorerst

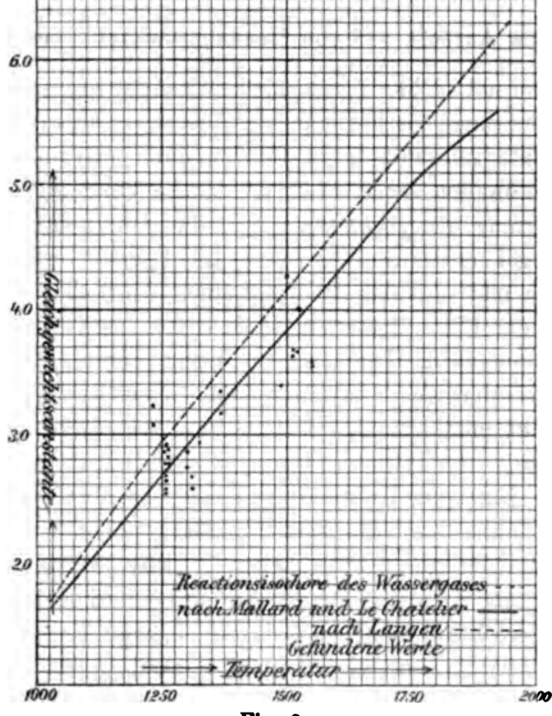


Fig. 3.

dahingestellt bleiben. Die Verschiedenheit des K-Wertes um 0.07 entspricht einem Temperaturunterschied von nur 20° C. Bis auf diese kleine mittlere Abweichung ist also die Übereinstimmung erzielt.

Aus der zweiten Zusammenstellung entnehmen wir, daſs die kalorimetrische Temperatur bei den vier Leuchtgasversuchen im Mittel um ca. 10° C. die korrigiert thermoelektrische übertrifft, bei den vier Leuchtgaskohlensäureversuchen aber um 25° C.[1] Die

[1] Ganz genaue Übereinstimmung kann auch der Theorie nach nur erwartet werden, wenn man annimmt, daſs die Strahlungsverluste der Flammen bei der Bestimmung der spezifischen Wärme voll berücksichtigt sind. Dies ist eine schwierige Frage.

Sicherheit des Resultates ist hier wegen der kleineren Anzahl Beobachtungen und der gröfseren Versuchsfehler kleiner. Aber man sieht, dafs die kalorimetrische wie die chemische Flammentemperatur gegen die korrigiert thermoelektrische keine gröfsere mittlere Abweichung zeigen als 25° C.

§ 14. Die Aureole und die Nebenbestandteile der Gasmasse.

Man kann sich nicht wohl längere Zeit mit der sogenannten entleuchteten Bunsenflamme beschäftigen, ohne die Frage zu streifen, warum sie jenes bekannte schwache Licht strahlt, dafs jedermann kennt. Was man für gewöhnlich beobachtet, ist das Leuchten der beiden Kegel. Die Betrachtung der gespaltenen Flamme lehrt, dafs auch die dem unteren Kegel entsteigenden Gase Licht geben. Sie bilden eine Aureole, die man auf den Photographien deutlich sieht. In Wirklichkeit ist das Licht derselben so schwach, dafs es nur im dunkeln wahrgenommen wird. Die Grenzen dieser Lichthülle erscheinen im unteren Teile dem Auge ziemlich klar. Nach der Spitze hin aber ist man nicht imstande eine feste Grenze wahrzunehmen. Gibt man der Primärluft des Teklubrenners etwas Salzstaub mit, etwa indem man in der Nähe der Luftöffnung dieses Brenners einen Beckmannschen[1] Zerstäuber in Gang setzt, so färbt sich die Aureole, indem sie sich zugleich zu dehnen scheint. Ihre Spitze wächst höher hinauf und taucht in den Innenraum des Oberkegels, während ihr Umfang zugleich zunimmt und sie den ganzen Raum zwischen den Wänden des Aufsenmantels zu erfüllen strebt. Mit dem langsamen Verschwinden des färbenden Kochsalzstaubes scheint sie wieder in sich zusammenzuschrumpfen. Man bleibt nicht zweifelhaft, dafs es sich hier nur um scheinbare Gestaltsänderungen handelt; die Lichthülle besteht aus heifsem Gas, dessen Temperatur wie die früheren Messungen lehren, nach der Seite zu rascher als nach oben hin abnimmt. Substanzen, welche in der Flamme stark Licht emittieren, machen diese heifsen Gase noch bei Temperaturen sichtbar, bei denen unser Auge sie ohne dieses Hilfsmittel nicht wahrnimmt. Der langsamere Temperaturabfall pro Längenheit nach oben hin, macht dafs wir in dieser Richtung keine Begrenzung erkennen, während der steilere Fall in horizontaler Richtung eine deutlichere Unterscheidung des leuchtenden und nicht leuchtenden Gebietes in

[1] *Abhandlg. d. Kgl. Sächs. Acad.* **26** (1900), 1.

Höhe des unteren Teiles der Aureole erlaubt. Gleichviel ob man Färbung mit Salzdämpfen vornimmt oder nicht, ist die Aureole stets scharf von dem eigentlichen Verbrennungskegel in ihrer Lichtstrahlung unterschieden. Der Umstand, daſs sich der dünne Verbrennungskegel in einer scharfen Lichtverschiedenheit gegen die Aureole absetzt, beweist, daſs die Ursache des Leuchtens nicht bei beiden allein in der Temperatur gesucht werden kann. Denn zwischen Verbrennungskegel und Aureole findet weder ein Sprung noch auch nur ein rapides Absinken der Temperatur statt.

Wüllner[1] hat vorgeschlagen, jedes Leuchten als Temperaturphänomen zu erklären, indem er darauf verweist, daſs die Geschwindigkeiten der Gasmoleküle bei gegebener Mitteltemperatur nach der kinetischen Gastheorie weit differieren. Wir gehen auf diese Theorie nicht näher ein, weil wir unter einem Temperaturleuchten das Leuchten unter der Wirkung der meſsbaren mittleren Temperatur einer Gasmasse verstehen.

Der chemische Prozeſs im Verbrennungskegel liegt klar. Dort findet die Oxydation statt und dabei wird der Luftsauerstoff verzehrt. Das vergleichsweise intensive Licht des grünen Innenkegels erscheint uns danach als eine charakteristische Chemilumineszenz im Wiedemannschen[2] Sinne. Wir stellen uns also vor, daſs bei dem hohen Energieverlust in der Verbrennungszone ein Teil der abgegebenen Energie unmittelbar die Form kurzwelliger sichtbarer Strahlung annimmt. In dieser Auffassung bestärkt uns noch die Beobachtung, daſs die Verbrennungszonen unserer kalten Versuchsflammen weit intensiver leuchten, als die Aureolen der heiſsesten Versuchsflammen. Wir legen auf diese Betrachtungen erhebliches Gewicht, weil eine ganze Gruppe namhafter Fachmänner (Vicaire[3], Mallard und Le Chatelier[4], Gouy[5], Michelson[6]) den irrtümlichen Standpunkt vertritt, daſs die Verbrennungszone (das ist der eigentliche grüne Kegel der Bunsenflamme) durch eine Übertemperatur von mehreren Hundert Grad von der Aureole unterschieden sei. Die Begründung dafür beruht

---

[1] Wüllner, Lehrbuch der Experimentalphysik, 5. Aufl., Bd. IV, § 60.

[2] Wiedemann, *Wied. Ann. d. Phys.* **34**, 447; **37**, 177.

[3] Vicaire, *Ann. Chim. Phys.* [IV] **19**, 118.

[4] Mallard und Le Chatelier, *Ann. des Mines* [8] **4** (1883), 344; siehe namentlich die dort gegebene Figur.

[5] Gouy, *Ann. Chim. Phys.* [5] **18** (1879), 1; namentlich Anm. S. 98 ff. Vergl. dazu Smithells, *Phil. Mag.* [5] **39** (1895), 122.

[6] Michelson, **37** (1893), 1.

auf einem Trugschlufs. Es wird nämlich ganz richtig angenommen, dafs die zur Verbrennung kommenden Gase zunächst auf die Explosionstemperatur T_e vorgeheizt werden müssen, bevor sie verbrennen können. Nehmen wir nun an, dafs die bei der Verbrennung freiwerdende Wärme W die Gase gemäfs ihrer spezifischen Wärme c_p, die wir hier der Vereinfachung wegen als unabhängig von der Temperatur ansehen, um $\varDelta T$ zu erhitzen vermag, so folgern die angeführten Gelehrten, dafs die erreichte Temperatur $T_e + \varDelta T$ sei. Diese Überlegung trifft dann zu, wenn wir uns etwa vorstellen, dafs wir eine Gasmasse adiabatisch komprimieren, bis sie durch die Kompressionswärme auf die Explosionstemperatur gelangt ist. Die Reaktionswärme erhitzt jetzt das vordem schon heifse Gas wesentlich höher, als wenn sie auf die gleiche Masse kalten Gases entfiele. Für fortschreitende Explosionen, zu denen der Innenkegel der Bunsenflamme gehört, liegt es anders. Verfolgen wir eine Gasschicht in einem explosiblen fortschreitenden kreisförmigem Gasstrahl vom Querschnitt aus, so wird diese, indem sie sich der Verbrennungszone nähert, die wir eben und senkrecht zur Richtung des Gasstrahles denken, dauernd Wärme von der Verbrennungszone empfangen. Die Summe der aufgenommenen Wärmebeträge reicht in dem Momente, wo der Gasstrahl in die Verbrennungszone eintritt, eben aus, um ihm die Entzündungstemperatur zu erteilen. Soweit also sind Vicaire und mit Mallard und Le Chatelier im Rechte. Nun aber nimmt Herr Vicaire (und mit ihm Mallard und Le Chatelier) an, dafs zunächst ein rapider Anstieg auf $T_e + \varDelta T$ und danach Wärmeabgabe an das Frischgas erfolge. Diese Wärmeabgabe mufs, wie Herr Vicaire vollkommen klar erkannt hat, so grofs sein, dafs das verbrannte Gas auf jene Temperatur T_v sinkt, die wir in den vorangehenden Abschnitten dieser Arbeit die kalorimetrische Verbrennungstemperatur genannt haben. Durch diese Wärmeabgabe gelangt ein neuer Anteil des Frischgases, welcher demjenigen gleich ist, dessen Temperaturänderungen wir eben verfolgen, auf die Entzündungstemperatur. Herr Vicaire drückt sich zurückhaltend über den Betrag aus, um den $T_e + \varDelta T$ über T_v liegt. Die Gelehrten, welche ihm gefolgt sind, aber fassen den Sachverhalt so, dafs T_v fast um so viele hundert Grad unter $T_e + \varDelta T$, wie die Zimmertemperatur unter T_e liegt, und in der Tat ist eine solche Vorstellung nötig, wenn man das intensivere Licht des Innenkegels dadurch begründen will. Nun ist es aber gleichgültig, ob man diesen Unterschied zu Hunderten oder zu wenigen Graden annimmt, denn man kommt

stets in einen Widerspruch zu dem Gesetz, dafs Wärme nur von wärmeren zu kälteren Punkten fliefst, wenn man $T_e + \Delta T$ für höher als T_v ansieht. Folgen wir nämlich dem Wege des explosiblen Strahls, so durchlaufen wir zunächst ein Gebiet von Zimmertemperatur bis zur Entzündungstemperatur T_e, treten dann in die Flammenzone und treffen alsbald auf die Vicairesche Schicht mit der Temperatur $T_e + \Delta T$. Indem wir diese durchschreiten finden wir nun den Abfall auf T_v. Bezeichnen wir jede Bewegung, welche mit der des strömenden Gases übereinstimmt, als vorwärts gerichtet, jede entgegengesetzte als rückwärts gerichtet, so ist deutlich, dafs Wärmeleitung nach rückwärts nur in den Schichten stattfinden kann, welche wir bei unserer Wanderung vor der Schicht mit der Maximaltemperatur $T_e + \Delta T$ erreicht haben. Denn nur in diesen Schichten fällt die Temperatur nach rückwärts. Die Wärme, von welcher Herr Vicaire zutreffend sagt, dafs sie notwendig rückwärts in das Frischgas abfliefsen mufs, um dies vorzuwärmen und von der er betont, dafs nach ihrem Abflufs die Temperatur nicht höher als T_v sein kann, mufs also abgeflossen sein, wenn das Maximum $T_e + \Delta T$ erreicht wird. Daraus folgt, dafs $T_e + \Delta T$ nicht im mindesten höher sein kann, als T_v sondern gleich T_v sein mufs. Der Irrtum stammte offenbar daher, dafs man sich vorstellte der Temperaturaufstieg unter der Wirkung der Explosion und diese selbst verliefen „momentan“, während die Wärmeabgabe durch Leitung „Zeit braucht.“ Ehe also unsere Gasschicht die Maximaltemperaturzone erreicht, gibt sie an die nachrückenden Schichten genau dieselbe Wärmemenge ab, die sie selbst vor Eintritt in die Verbrennungszone empfangen hatte. Man kann diesen Gedanken durch Rückführung auf ein allgemeines Prinzip noch schärfer fassen. Die Vorwärmung eines explosiblen Gasgemenges erhöht die Verbrennungstemperatur, wenn sie auf Kosten der Wärme des verbrannten Gases erfolgt (Regenerativsystem, Öfen der Gasanstalten u. s. w.), aber sie erhöht sie nicht, wenn sie auf Kosten der Wärme des verbrennenden Gases erfolgt (Flamme, Explosion), denn da das Gebilde, welches die Vorwärmung bewirkt, soviel Wärme abgibt, als das vorgewärmte aufnimmt, so kann Temperatursteigerung durch Vorwärmung nur eintreten, wenn die Wärmeabgabe dem Temperaturanstieg zeitlich nachfolgt und nicht, wenn sie ihn begleitet. Bei der ganzen Betrachtung sind Wandeinflüsse ausgeschlossen gedacht und die Strahlung der Flamme ist Null gesetzt. Auf Beziehungen zur Lehre von den Explosionsgrenzen wird bei anderer

Gelegenheit zurückzukommen sein. Hier schliefsen wir mit der Folgerung ab, dafs der grüne Innenkegel der Bunsenflammen nicht ein Temperatur-, sondern ein Lumineszenzleuchten besitzt.[1]

Schwieriger ist die Frage, warum auch die Aureole leuchtet, ob dies darum geschieht, weil die Gase heifs sind oder ob auch in ihr ein chemischer Prozefs die Lichtstrahlung bedingt. Wir sind nach den Untersuchungen von Paschen und Julius geneigt anzunehmen, dafs die alte Lehre, nach der heifse Gase nicht durch Temperaturerhöhung allein zum Leuchten gelangen, nicht zutrifft. Ja, auch Pringsheim, der sie wohl am nachdrücklichsten verfochten hat, räumt ein, dafs heifse Gase ein Bandenspektrum geben. Wenn es sich um Temperaturen von 1500° aufwärts handelte, würden wir danach das Leuchten der Aureole ohne Bedenken als ein Temperaturleuchten aufgefafst haben. Wir haben bei den Messungen des § 9 konstatiert, dafs man die Aureole der Leuchtgasflamme noch dort sieht, wo die Gase nur 1270° C. (korrigierte thermoelektrische Temperatur) haben, und bei Kohlensäureluftmischungen konnten wir sie noch in einer Höhe erkennen, in der die korrigierte thermoelektrische Temperatur nur 1100° betrug. In beiden Fällen handelte es sich um Flammen, die nicht mit Salzdämpfen gefärbt waren. Wir haben in § 9 auch Messungen über die Wärmeverteilung im Horizontalquerschnitt des Apparates angeführt, die ebenfalls lehren, dafs man bei 1100° (korrigierte thermoelektrische Temperatur) die Aureole noch sieht. Man kann diese Messung nicht so vornehmen, dafs man die Aureole beobachtet, während man das Thermoelement einsenkt, denn das Glühen des Thermoelementes schwächt die Empfindlichkeit des Auges so sehr, dafs man die Aureole nicht gleichzeitig wahrnimmt. Aber man kann die Aureole abbilden und das Thermoelement mit Hilfe des Abbildes sicher an die Stellen derselben bringen, an denen man die Temperatur zu messen wünscht. Die angezogenen Untersuchungen von Paschen und Julius lehren nun, dafs unsere an Wasserdampf und Kohlensäure reichen Gase besonders gut befähigt sind, beim

[1] Smithells bemerkt (*Philos. Mag.* [5] 37 (1894), 245), dafs in der Diskussion über seinen Vortrag (*Rep. British Association* 1892, 645 und 674) H. v. Helmholtz, held the opinion, that flame coloration and the luminosity of gas-flames not containing solid carbon must be attributed to radiation consequent on chemical action". Im übrigen sehe man für die Literatur dieses Gegenstandes Kayser, Handbuch der Spektroskopie, Leipzig 1902, Bd. II, Kap. 3, Seite 140 ff.

Erhitzen Licht zu strahlen, weil sie besonders stark absorbieren. Immerhin hat uns die niedrige Temperatur, bei der das Leuchten wahrzunehmen war, veranlaſst, besondere Versuche darüber anzustellen, ob nicht ein lichtgebender chemischer Prozeſs in der Aureole stattfindet. Das war uns besonders darum wichtig, weil in solcher Vorgang für das Wassergasgleichgewicht vielleicht erhebliche Bedeutung haben konnte.

Nun ist es nicht leicht zu sehen, welcher Art ein solcher chemischer Prozeſs sein könnte. Teclu (l. c.) hat die Aureole für eine Wasserstoffflamme angesprochen. Diese Erklärung scheidet

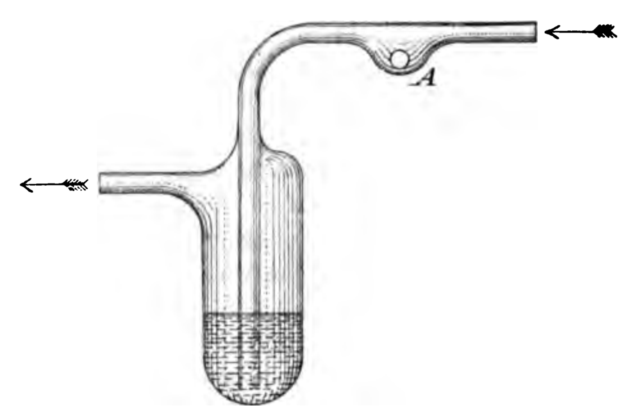


Fig. 4.

schon darum aus, weil der Wasserstoff aus dem Wassergasgleichgewicht nicht isoliert herausbrennen kann. Wenn aber unter „Flamme“ eine Verbrennung mit Sauerstoff gemeint ist, so ist hinzuzufügen, daſs Sauerstoff im Zwischengas nicht nachzuweisen ist. Wir haben auf Sauerstoff verschiedentlich und in verschiedener Art geprüft. Wir entnahmen Gas aus der Mitte der Aureole dicht über dem Verbrennungskegel mittels der gekühlten Platinkapillare, wir aspirierten Gas von der seitlichen Schicht, wo für das Auge die Aureole endete, mit demselben Apparat und wir nahmen Gasproben mit Porzellankapillaren oberhalb der Aureole aus dem Reaktionsraume. Die Verbrennungsgase leiteten wir zunächst in Phosphorpipetten und beobachteten im Dunkeln, ob der Phosphor beim Zutritt des Gases leuchtete, und im Hellen, ob er Nebel bildete. Das Resultat war negativ. Dieses Ausbleiben einer Sauerstoffreaktion konnte nicht auf Lähmung des Phosphors durch schwere Kohlenwasserstoffe

zurückgehen. Denn diese sind, wie wir schon früher bemerkten, im Zwischengas nicht vorhanden. Dasselbe bewiesen auch Kontrollversuche. Bei diesen wurden die Gase durch eine Waschflasche mit Kalilauge, welche in der obenstehenden Figur dargestellt ist, gesogen. Während des Durchsaugens kochten wir die Kalilauge zur Entfernung der Luft aus, liefsen sie erkalten und brachten ein Stückchen geschmolzenen Pyrogallols, welches vor Beginn des Versuches in der kleinen Vertiefung bei *A* lag, in die Flüssigkeit. Dasselbe löste sich in der Kalilauge leicht auf. Die Lauge blieb dabei nicht ganz farblos, sondern nahm jenen zarten violetten Ton an, den die ersten Spuren Sauerstoff in alkalischer Pyrogallollösung bewirken. Diese Färbung schrieb sich daher, dafs wir in dem kohlensäurereichen Zwischengas die Kalilauge nicht lange auskochen können, ohne sie zu neutralisieren. Der zarte violette Ton wird bei Zutritt von mehr Sauerstoff sogleich dunkler und geht in gelbbraun über. Wir leiteten nun jeweils noch einen ganzen Liter Zwischengas durch die Lösung, um zu sehen, ob diese charakteristische Umfärbung eintrat. Aber sie blieb stets aus, während sie alsbald auftrat, wenn wir danach eine winzige Menge Luft zuliefsen. Damit waren wir indessen noch nicht zufriedengestellt. Wir leiteten daher weitere Proben in Drehschmidtsche Gaspipetten (Quecksilberpipetten). In diese hatten wir zuvor je einen Tropfen ausgekochter konzentrierter Kalilauge und ausgekochter wässeriger Pyrogallollösung getan. In Berührung mit dieser kleinen Menge alkalischer Pyrogallollösung blieb die Pipette 2 Stunden stehen. Auch hier war die Lösung in der Pipette anfänglich ganz schwach violett und behielt diese Farbe. Der Nachweis war aber hier schärfer als beim zuvor beschriebenen Verfahren, weil man durch Vergleich mit einer über Quecksilber vor dem Zutritt des Gases luftfrei abgesonderten Probe der Reaktionslösung die Konstanz des Farbentones nach den zwei Stunden konstatieren konnte.

Lehrten diese Proben die Abwesenheit von Sauerstoff, so bewiesen sie a fortiori die von Ozon. So blieben aufser den in den früheren Paragraphen eingehend besprochenen Teilnehmern am Wassergasgleichgewicht und dem Methan nur Acetylen und Cyan als mögliche Bestandteile der Aureolengase. Acetylen wurde in der Tat qualitativ in Spuren nachgewiesen, indem ein Liter Zwischengas durch ammoniakalische Kupferlösung geleitet, der Niederschlag von Acetylenkupfer isoliert und identifiziert wurde, dagegen konnte Cyan nicht gefunden werden. Wir wendeten zur Absorption dieselbe

Methode an, die beim Leuchtgas zu dem Ende üblich ist, indem wir Zwischengas langsam durch alkalische Aufschwemmung von Eisenhydroxydul sogen. Es gelang aber nicht nach der bekannten Methode mit dieser Aufschwemmung die Berlinerblaureaktion zu erhalten. Dabei möchten wir übrigens dahin gestellt sein lassen, ob nicht bei Verwendung sehr grofser Mengen Zwischengas etwa Cyan nachweisbar gewesen wäre. Doch kamen für uns so kleine Spuren nicht in Betracht.

Wir haben sonach für einen chemischen Vorgang, der das Leuchten der Aureole etwa bedingen möchte, keinen genügenden Anhalt gefunden und sind danach vorerst aufserstande es auf einen anderen Grund als auf die Temperatur der Gase und ihre relative Undurchsichtigkeit (Kirchhoffsches Gesetz) zurückzuführen. Wir haben aber andererseits geprüft, ob die Spaltung der Wasserstoffflamme und die der Kohlenoxydflamme, sowie schliefslich die eines Kohlenoxydwasserstoffgemenges ebenfalls Aureolen geben. Kohlenoxyd (aus Oxalsäure und konzentrierter Schwefelsäure bereitet, mit Kalilauge gewaschen und über Kalilauge in einen Gasometer aufgespeichert) wurde durch einen nassen Gasmesser, einem Gasdruckregulator und Feinstellhahn zu einem Flammenspalter früher beschriebener Art geführt. Doch waren seine Dimensionen kleiner. Das innere Glasrohr war 50 cm lang und hatte 1.3 cm lichte Weite. Das Aufsenrohr hatte 2.5 cm lichte Weite. Die Basis der einen Flamme war 12 cm von der Basis der anderen entfernt. Eine Aureole war in der Dunkelkammer kaum erkennbar, es sei denn, dafs sie durch glühende Staubteilchen besser sichtbar gemacht wurde. War dies der Fall, so wurde eine präzis kegelförmige Aureole, deren Basis die Rohrmündung bildete, über dem leuchtenden Innenkegel deutlich sichtbar. Bei Wasserstoff, der einer Bombe entnommen wurde, wiederholten wir denselben Versuch. Die Dimensionen der dabei verwendeten Röhren waren: inneres Rohr 0.8 cm Durchmesser und 50 cm Länge, äufseres Rohr 2.3 cm, Abstand der Flammen 13 cm. Auch hier war man oft zweifelhaft über die Existenz einer Aureole, die nur dann und zwar in derselben spitzkegligen Form wie beim CO deutlich hervortrat, wenn die Aufsatzstelle der inneren Flamme zum Glühen gelangte und damit färbende Teilchen an die Flamme abgab. Es sei hier bemerkt, dafs sich der untere Kegel der gespaltenen Wasserstoffflamme direkt auf die Brennermündung aufsetzte im Gegensatz zu der Leuchtgasflamme, deren Basis stets 1—2 mm von derselben entfernt war. Die innere Wasserstoffflamme bildet

einen viel flacheren Kegel als die des Kohlenoxyds. Schliefslich wurde festgestellt, dafs das Kohlenoxydwasserstoffgemenge keine anderen Resultate hinsichtlich der Aureole gab als seine gesonderten Komponenten.

Das Leuchten der Aureole bei unseren Leuchtgas- und Leuchtgaskohlensäureflammen fand sich also bei analogen Kohlenoxyd-, Wasserstoff-, und Kohlenoxydwasserstoffflammen nicht in ganz analoger Art, während ein reines Temperaturleuchten, das in der Leuchtgasaureole aufritt, sich hier gleichartig hätte wiederfinden sollen. Auf der anderen Seite haben SMITHELLS und DENT[1] sehr schöne Aureolen, ähnlich wie bei Leuchtgas bei der gespaltenen Cyanflamme beobachtet. Wir haben die Frage nach den Besonderheiten dieses Aureolenlichtes hier vorerst verlassen, weil sie mit dem Hauptthema der Versuche nicht mehr nahe genug verknüpft schien.

§ 15. Beziehung der Resultate zur Lehre vom Leuchten des Auerstrumpfs.

Die Frage nach der Ursache, um derentwillen der Auerstrumpf seine eigentümliche hohe Emission besitzt, wird immer wieder aufgeworfen. Wir verdanken LE CHATELIER und BOUDOUARD[2] einerseits, NERNST und BOSE[3] andererseits den fruchtbaren Gesichtspunkt, dafs die Auermasse, die langwellige Energie (Wärme, ultrarote Strahlen) nur schwach abstrahlen kann, der Temperatur der Flamme relativ näher kommt als Stoffe, die sich dem absolut schwachen Körper ähnlicher verhalten. Die Auermasse strahlt also nach dieser Auffassung sehr viel Licht, weil sie sehr heifs wird, und sie wird sehr heifs, weil sie sich der Wärmezufuhr von seiten der Flammengase nicht durch so grofse Wärmeabstrahlung wie andere feste Körper entledigt. Auf der anderen Seite ist der Gedanke geäufsert worden, dafs der Auerstrumpf die Verbrennung katalysiert und dadurch auf besonders hohe Temperatur kommt. Es handelt sich also darum, ob die Temperatur dadurch erhöht wird, dafs die Strumpfmasse die Verbrennung beschleunigt. Diese Meinung hat KILLING[4] neuerdings durch Versuche zu stützen bemüht und der berühmte Erfinder des Strumpfes AUER v. WELSBACH[5] selbst scheint ihr beizupflichten.

[1] *Journ. Chem. Soc.* **65** (1894), 603.
[2] *Compt. rend.* **126** (1898), 1861.
[3] *Physik. Zeitschr.* **1** (1900), 290.
[4] *Journ. f. Gasbeleucht.* **1903**, 445.
[5] AUER v. WELTBACH, Zur Geschichte der Erfindung des Gasglühlichtes: *Journ. f. Gasbeleucht.* **1901**, 663.

Schliefslich ist hierbei auf die neuere physikalische Untersuchung FERYS[1] über den Gegenstand zu verweisen, welche denselben Auffassungen zuneigt.

Wir haben nun dargelegt, dafs sich die Oxydation in dem eigentlichen Kegel bis zur Einstellung des Wassergasgleichgewichtes und bis zum Verschwinden des Sauerstoffs vollzieht. Diese Zone ist nicht dicker als 0.1 cm und ihre Fläche ist rund 5 qcm. (Nämlich ein Kegelmantel von 1.6 cm Basis Durchmesser und rund 2 cm Höhe.) Der Oxydationsraum hat also ein Volumen von 0.5 ccm.

In diesen Raum treten in der Sekunde rund 36 ccm (bez. auf Zimmertemperatur) Gas (nämlich 130 Liter pro Stunde). Diese besitzen im Oxydationsraum das Volumen von rund 180 ccm, weil sie auf rund 1500° darin erhitzt werden. Sie verweilen also im Oxydationsraum höchstens $^1/_{360} = 0.0028$ sec. Die Verbrennungsreaktion kann also keinesfalls länger als 0.0028 sek. dauern. Nehmen wir diese Maximalzeit für die wahre Zeit der Reaktion, so könnte nun ein Katalysator zum höchsten die Wirkung haben, diese Zeit noch weiter — nehmen wir an auf einen unmerklich kleinen Zeitteil — zu verkürzen. Dadurch könnte die Temperatur gesteigert werden, weil die glühende Gasmasse binnen 0.0028 Sekunden eine gewisse Abkühlung erleidet, die wegfiele, wenn diese Zeit verschwindend klein wird. Nun haben MALLARD und LE CHATELIER die Abkühlungsgeschwindigkeiten von heifsen Gasen bestimmt. Die von ihnen gegebenen Werte lehrten, dafs die permanenten Gase am raschesten sich abkühlen. In unserem Flammenkegel sind neben permanenten Gasen Wasserdampf und Kohlensäure vorhanden. Nehmen wir aber an, dafs nur permanente Gase darin wären, so könnte der Abkühlungsverlust nach der Gleichung der französischen Gelehrten[2]

$$\frac{dT}{dt} = 0.13\,T + \left(\frac{0.1055}{p} - 0.00033\right)T^2$$

doch nur 7.4° C. erreichen. Damit ist eine Maximalzahl gegeben, welche in Wirklichkeit schwerlich erreicht wird. Das Ergebnis lehrt: die Oxydation bei 1500° C. ist in Leuchtgasluftgemischen so rasch, dafs die Wärmeverluste während der Reaktionsdauer ganz unerheblich sind. Ein Katalysator, der die Reaktions-

[1] *Ann. Chim. Phys.* [7] 27. 433.

[2] Wir entnehmen diese Form des Ausdruckes, wo p in cm Hg gezählt ist, der Habilitationsschrift von P. EITNER, „Untersuchungen über die Explosionsgrenzen brennbarer Gase und Dämpfe", Karlsruhe 1902, S. 132.

dauer etwa noch herabzusetzen vermöchte, könnte darum eine irgend nennenswerte Temperatursteigerung nicht bewirken. Dasselbe gilt a fortiori bei der noch etwas höheren Temperatur des Auerstrumpfes.

Auf der anderen Seite haben wir gefunden, dafs das Wassergasgleichgewicht selbst bei sehr hoher Temperatur schwer beweglich ist. Nun verhält sich ein im chemischen Gleichgewicht befindliches System wie ein Wärmeausgleichsbehälter. Sinkt nämlich die Temperatur, so liefert das Gleichgewichtssystem Wärme, indem es seine Konstante ändert, erhöht man sie, so absorbiert es Wärme. Friert das Gleichgewicht fest, so ist dies in der Wirkung dem gleich, als ob wir den Wärmeausgleichbehälter zusperrten. Ein Katalysator kann nun sehr wohl bewirken, dafs der Wärmeausgleichbehälter des Wassergasgleichgewichtes offen bleibt, dafs also dieses Gleichgewicht der Temperatur prompt folgt. Wenn der Auerstrumpf so wirken sollte, würde er auf die Wärme und damit auf die Temperatur in der Tat katalytischen Einflufs haben. Aber hier kommt nun zur Geltung, dafs dieser Wärmebehälter nur ein winzig kleines Reservoir darstellt. Denn die Kalorien, die frei werden, wenn Wassergas im Gleichgewichte sich um einige 100° abkühlt, sind an Zahl klein. Das übersieht man leicht, wenn man die Q-Werte auf Seite 15 ins Auge fafst und nach der Art, wie Seite 41 die Dynamik des Wassergasgleichgewichtseinstellung berechnet ist, nun deren Wärmetönung auswertet. Man sieht dann alsbald, dafs dadurch nur Temperaturänderungen von wenigen Graden auftreten. Zudem handelt es sich hier nur um eine Verlegung der Wärmeentwickelung von einer Stelle zur anderen. Denn wenn sich das Wassergasgleichgewicht im Auerbrenner zwischen dem inneren und äufseren Kegel einstellt, so liefert die Verbrennung im äufseren Kegel hernach gemäfs dem Gesetz der konstanten Wärmesummen um jenen kleinen Betrag weniger Wärme, der bei der Gleichgewichtseinstellung zwischen beiden Kegelmänteln zur Entbindung kommt.

Auch ist zu beachten, dafs in der wirklichen Bunsenflamme der Raum zwischen beiden Kegeln gar nicht nennenswert kälter sein kann, als der Innenkegel, weil der Aufsenkegel wie ein Heizmantel darüber liegt. Was schliefslich den Aufsenkegel anlangt, so verbrennt dort zirka 1500° heifses Wassergas mit Luft, und es ist im Hinblick auf die hohe Reaktionsgeschwindigkeit in dem mit kalten Gasen gespeisten Innenkegel nicht zweifelhaft, dafs auch hier eine in Betracht kommende Beschleunigung gar nicht möglich ist. Das

Resultat lautet also: In der Bunsenflamme ist ein katalytischer Einfluſs des Strumpfes, wenn er vorhanden ist, auf die Temperatur nur von verschwindend kleinem Einfluſs.

Bei diesen Betrachtungen haben wir die Gasmasse als ein Gebilde von stationärer Zusammensetzung betrachtet. Wir wollen uns nun vorstellen, daſs die einander in der Strömungsrichtung folgenden Schichten von einem tausendstel Millimeter zum nächsten hohe Unterschiede der Oxydationsenergie besäſsen. Dann läge die Sache ähnlich, wie wenn wir uns ein derart geschichtetes Kohlensäurestickstoffgemisch an einem glühenden Kalkkreidegemenge vorbeieilend denken. Jede kohlensäure reiche Zone bildet Kreide, in dem die Temperatur steigt, jede kohlensäure arme bildet Kalk, in dem die Temperatur fällt. Die Temperatur geht unablässig auf und nieder. Dies übertragen auf die beiden Oxydationsstufen des Cers uud die dem Kohlensäurepartialdruck entsprechende Oxydationsenergie des Wassergases dürfte ungefähr den Gedanken treffen, den Auer v. Welsbach (l. c.) ausgesprochen hat, daſs millionfacher Wechsel von Oxydation und Reduktion sich sekundlich an den Certeilchen vollzieht. Nun ist die Strahlung an eine hohe Potenz der Temperatur geknüpft und es läſst sich denken, daſs ein festes Teilchen, welches unter der gedachten Wirkung viele Mal pro Sekunde einen stetigen Temperaturwechsel zwischen 1400° und 1600° ausführt, mehr Licht strahlt als ein Teilchen, welches in dem gleichtemperierten aber ungeschichteten Gas eine stationäre Temperatur bewahrt.[1] Nun ist eine solche Schichtung in einem Falle wenigstens denkbar. Wenn nämlich der Strumpf an der Grenze des verbrennenden Gases gegen die Auſsenluft hängt und diese Grenze rasche rythmische Schwankungen erfährt, kann abwechselnd Luft und Wassergas an den Strumpf treten und es kann eine Erscheinung, wie sie eben erläutert wurde, zustande kommen. Wieviel Wichtigkeit sie besitzt, wollen wir nicht näher erörtern. Sehr hoch möchten wir dieselbe nicht schätzen.

Wir verlassen die Frage der Strumpfkatalyse mit der Betonung des Umstands, daſs wir nur von Substanzeigenschaften des Strumpfes und nicht von Formeigenschaften desselben handeln. Auch haben wir nur von dem Zusammenhang der Katalyse und Temperatur gesprochen. Ob eine katalytische Betätigung des Cers an den abnormen Strahlungsverhältnissen irgend einen anderen Anteil hat, wollen wir nicht diskutieren. Wir halten ferner aber für sehr glaub-

[1] Über die Temperatur des Auerstrumpfes siehe die Messungen von White und Traver (l. c.).

lich, dafs die Formeigenschaften des Strumpfes bedeutende Wichtigkeit haben. Dies gilt sowohl von den makroskopischen Formeigenschaften als von den mikroskopischen, unter denen Oberflächenbeschaffenheit und Porosität der Strumpfmasse voran stehen. Diese Dinge mögen sehr viel Bedeutung für den Lichteffekt pro Liter verbranntes Leuchtgas haben.

Für uns handelt es sich aber nur darum, ob die Strumpfmasse als Stoff die Temperatur der Flamme erhöht, weil sie die Verbrennung katalytisch beschleunigt. Diese Frage glauben wir verneinen zu dürfen.

§ 16. Zusammenstellung der Ergebnisse.

Wir haben bereits eine Übersicht der Ergebnisse auf Seite 12 vorwegnehmend gegeben. Auf diese verweisen wir, indem wir noch folgendes speziellere zufügen:

a) Die Gase, welche aus dem Innenkegel der Bunsenflamme entweichen, wurden quantitativ untersucht und das Verhältnis der Konzentrationen festgestellt, in welchem die vier Stoffe Kohlensäure, Wasserstoff, Kohlenoxyd und Wasserdampf stehen. Es fand sich dabei, dafs sie in dem grünen Innenkegel selbst mit überaus grofser Geschwindigkeit in das Wassergasgleichgewicht treten. Die Konstante desselben ist innerhalb der Versuchsfehler dieselbe, die sich für die Temperatur dieser Zone aus den Untersuchungen von Hahn über das Wassergasgleichgewicht berechnet. Nach dem Austritt aus der Verbrennungszone und während des Durchgangs durch die Abkühlungszone verschiebt sich dieses Gleichgewicht nicht merklich.

b) Die Resultate führten zu dem Schlufs, dafs die Temperatur des Verbrennungskegels durch thermoelektrische Messung ebenso grofs gefunden wird, wie durch Berechnung aus der Zusammensetzung der Verbrennungsgase mit Hilfe der Reaktionsisochore des Wassergasgleichgewichtes. Auch die Berechnung der Temperatur aus den Verbrennungs- und spezifischen Wärmen der beteiligten Gase führt auf nahezu dieselben Werte.

c) Die Resultate sind an Flammen von Leuchtgas und Leuchtgaskohlensäure in dem Temperaturgebiet von 1275° bis 1500° gewonnen. Sie ruhen auf den Werten der spezifischen Wärmen nach Mallard und Le Chatelier.

Karlsruhe i. B., Chem. techn. Institut der Technischen Hochschule.

Bei der Redaktion eingegangen am 17. Oktober 1908.

Fraktionierte Verbrennung wasserstoffhaltiger Gasgemenge über erhitztem Palladiumdraht.

Von

F. RICHARDT.

Mit 8 Figuren im Text.

I. Einleitung.

Eine grofse Anzahl von Untersuchungen haben zu der Einsicht geführt, dafs Gemenge von brennbaren Gasen weder durch Explosion noch in Flammen, sondern nur durch Anwendung von Kontaktsubstanzen fraktioniert verbrannt werden können.[1] Unter den Kontaktkörpern sind die wichtigsten die Metalle der Platingruppe. Sie wirken in feinster Verteilung energischer als in massiver Form. Eine vollständige Feststellung des Einflusses, den sie üben, ist trotz zahlreicher wichtiger Arbeiten auf diesem Gebiete bisher nicht vorgenommen worden.[2] Durch die im folgenden mitgeteilten Versuche

---

[1] Vergl. BUNSEN, *Lieb. Ann.* 85 u. 86 (1853), 136. — E. v. MEYER, *Kolbes Journ.* 18 (1878), 290; 13 (1878), 121. — HORSTMANN, *Lieb. Ann.* 190 (1878), 228. — BÖTSCHE, *Lieb. Ann.* 210 (1881), 207. — LE CHÂTELIER, *Compt. rend.* 1898, I. Sem., S. 1344. — S. auch EITNER, Habilitationsschrift, Karlsruhe (1902).

[2] Siehe V. MEYER u. KRAUSE, *Lieb. Ann.* 264 (1891), 85. — V. MEYER u. ASKENASBY, *Lieb. Ann.* 269 (1892), 49. — FREYER, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 25 (1892), 624. — Ferner: DÖBEREINER, *Gilb. Ann.* 74 (1823), 269. — *Gilberts Ann.* 74, 269 u. 76, 102. — DULONG und THÉNARD, *Ann. Phys.* 76 (1824), 81. — DAVY, *Philos. Transact.* 1834 und *Pogg. Ann.* 33 (1834), 148 ff. — FARADAY, *Philos. Transact.* 1817, 59 u. *Gilberts Ann.* 56, 150 ff. — TURNER, *Edinburgh, Phil. Journ.* 9, 99 u. 311. (BERZELIUS, *Jahresber.* 5 (1826), 167. — Vergl. auch *Berzelius Jahresber.* 6 (1827), 147.) — COQUILLION, *Compt. rend.* 83 (1876), 799 84 (1877), 1503; 85 (1878), 1106; ferner WINKLER, Tech. Gasanalyse 1901, S. 178. — HEMPEL, Gasanalytische Methoden 1900, S. 123. — CAMPBELL, *Am. Chem. Journ.* 17 (1895), 681. — *Chem. News* 73, 53. — PHILLIPS, *Am. Chem. Journ.* 16, 163 und *Z. anorg. Chem.* 6 (1894), 213 schliefslich HABER, Experimentaluntersuchungen über Zersetzung und Verbrennung von Kohlenwasserstoffen, Habilitationsschrift, 1896, München, bei R. OLDENBOURG.

habe ich mich bemüht, die Kenntnis der diesbezüglichen Erscheinungen zu fördern. Besonderer Nachdruck wurde auf die Frage gelegt, in welchem Umfange die Verbrennung an Kontaktkörpern von der Temperatur derselben beeinflufst wird. Da die Temperaturen beifeinverteilten Kontaktkörpern, sobald Verbrennung an ihnen eintritt, von Partikel zu Partikel in unkontrollierbarer Weise verschieden sein kann, so habe ich mich auf die Verwendung massiver Drähte beschränkt, bei welchen das gute Wärmeleitungsvermögen es ermöglicht, erhebliche Ungleichmäfsigkeiten der Temperatur zu vermeiden. Unter den verschiedenen Kontaktkörpern habe ich ferner das Palladium bevorzugt, weil dessen Benutzung in Drahtform zur fraktionierten Verbrennung und Trennung von Wasserstoff und Methan seit Dezennien üblich ist, nachdem H. Bunte im Jahre 1878 es, nach dem Vorgang von Coquillon, für diesen Zweck vorgeschlagen hat. So stellen meine Versuche einen Beitrag zu der Frage dar, unter welchen Bedingungen man bei der Ausführung der fraktionierten Verbrennung am Palladiumdraht gute analytische Resultate erhält. Über diesen analytischen Gegenstand liegen Untersuchungen meines Wissens nicht vor, obwohl der Gebrauch der Bunteschen Bürette vielfach beschrieben ist, und auch vielfach irrige Angaben über die beste Ausführungsweise der fraktionierten Verbrennung mit Hilfe derselben an erhitztem Palladiumdraht sich finden. Ich habe die Untersuchung auf Veranlassung von Herrn H. Bunte unternommen und mich seiner dauernden Unterstützung, mehrfach auch des Beirates von Herrn F. Haber, bei derselben erfreut. Es ist mir eine willkommene Pflicht, beiden Herrn auch hier zu danken.

II. Versuchseinrichtung.

Als Kontaktsubstanz benutzte ich, wie bereits erwähnt, massiven Palladiumdraht, dessen Wärmeleitung einer erheblichen lokalen Temperatursteigerung vorbeugt. Eine Erhitzung des Palladiums durch die freiwerdende Reaktionswärme suchte ich ferner dadurch zu vermeiden, dafs Gasgemische benutzt wurden, deren Heizwert pro Volumeneinheit ein sehr geringer war, was dadurch erreicht wurde, dafs der verbrennliche Bestandteil höchstens 3—5 % betrug. Die Anordnung bei meinen Versuchen war ungefähr folgende.

Aus einer Druckflasche, die ein Gemisch von Luft und dem zu untersuchenden Gase, etwa Methan, enthielt, gelangte dasselbe durch eine leere Waschflasche, die mitgerissenes Sperrwasser zurückhalten

sollte, in eine Heizschlange, in der sich der Palladiumdraht befand. Diese Schlange war in der Weise hergestellt, dafs 100 cm Palladiumdraht von 0.4 mm Dicke auf 50 cm zusammengelegt in ein Glasrohr von 3.0 mm lichter Weite eingeschoben und dieses dann mit dem einliegenden Draht zu einer Schlange gebogen wurde. Nach der Heizschlange passierte das Gas ein Absorptionsgefäfs mit einer bestimmten Menge titrierten Barytwassers (ca. $^1/_{100}$ normal), das etwa gebildete Kohlensäure aufnehmen sollte. Um eine möglichst vollkommene Absorption zu erreichen, und andererseits das überschüssige Barytwasser bequem und genau zurücktitrieren zu können, benutzte ich als Absorptionsgefäfs eine Kombination von einem Erlenmeyerkolben mit einem Meyerschen Zehnkugelrohr. Es folgten dann eine Drehschmidtsche Platinkapillare zur Verbrennung des gesamten Methans und dann wieder Gefäfse mit Barytwasser zum Auffangen der Kohlensäure. Durch Ermittelung derselben hinter der Heizschlange und der Platinkapillare läfst sich leicht der am Palladiumdraht verbrannte Prozentsatz an Methan feststellen.

Von einer gewichtsanalytischen Bestimmung der Kohlensäure wurde Abstand genommen, weil einerseits die ganze Apparatur dadurch bedeutend komplizierter wurde, und andererseits bei den geringen Mengen Kohlensäure, die gewichtsanalytisch schwer zu fassen sind, die titrimetrische Bestimmung ungleich genauere Resultate liefert.

Mufste Wasserstoff als Wasser bestimmt werden, so geschah dies gravimetrisch. In diesem Falle wurden die Gase vor Eintritt in die Palladiumschlange mit Chlorcalcium und Phosphorpentoxyd getrocknet und dann durch gewogene Chlorcalcium- und Phosphorpentoxydröhren geleitet.

Zunächst suchte ich die Erwärmung der Heizschlange durch Siedeflüssigkeiten zu bewerkstelligen, was bei niedrigen Temperaturen auf keine Schwierigkeit stöfst. So benutzte ich für Temperaturen bis 100° ein Wasserbad, bis 300° ein Ölbad, bis 500° ein Kalium-Natriumnitratbad. Für die speziellen Temperaturen von 450° und 505° dienten Schwefel und Schwefelphosphor als Siedeflüssigkeit. Da zur Erzielung höherer Temperaturen keine geeigneten Siedeflüssigkeiten zur Verfügung standen, so verwendete ich zunächst einen Bleithermostaten, der folgende Einrichtung hatte. In einem gröfseren Tiegel von 250 mm Höhe und 110 mm lichter Weite wurde ein engerer Tiegel derartig eingehängt, dafs zwischen der Aufsenwand des inneren und der Innenwand des äufseren und zwischen den Böden beider Tiegel ein Zwischenraum blieb, der mit Blei angefüllt war. Heizschlange und

Glasröhre mit dem Thermoelement wurden in den innern Tiegel freischwebend eingehängt. Um einen möglichst geringen Temperaturabfall nach oben hin zu haben, wurden die Öffnungen beider Tiegel mit

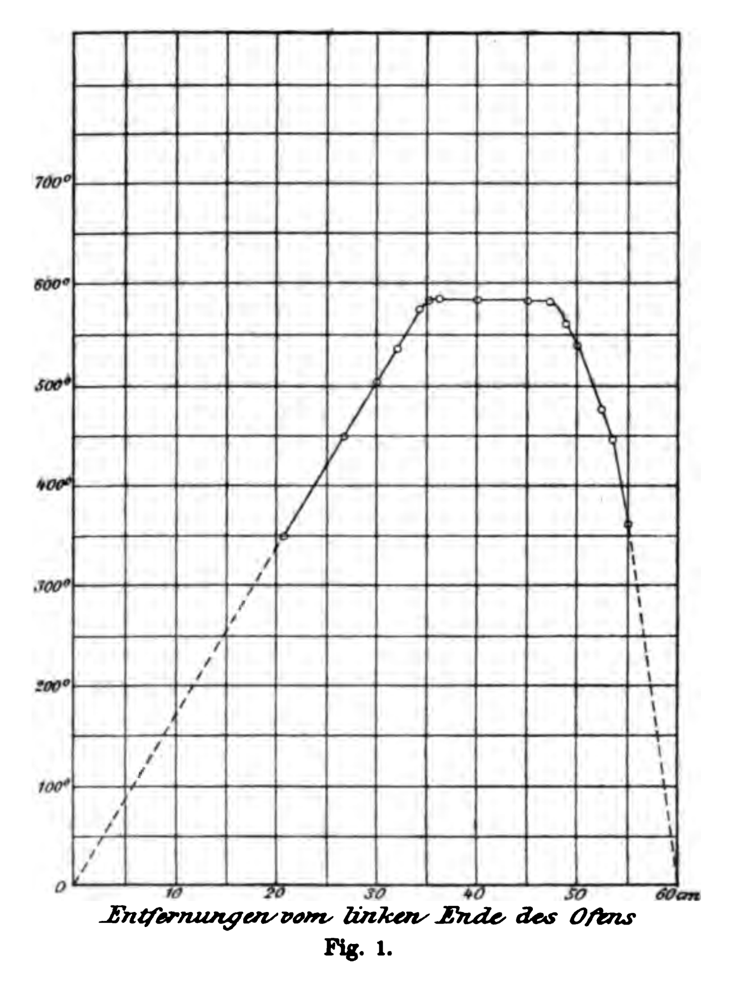


Fig. 1.

Schematische Darstellung der Temperaturverteilung im elektrischen Ofen.

Asbest sorgsam gedichtet und das Ganze in einen Chamottezylinder gestellt. Eine Feinregulierung des Heizgasstromes durch Einschaltung eines empfindlichen Druckreglers für die Konstanthaltung der Temperaturhöhe war bis 600° unnötig, da Schwankungen über 5—10° kaum vorkamen.

Bei höheren Temperaturen war es selbst mit Gasdruckregler schwierig, ganz gleiche Temperatur zu halten, wegen des wechselnden Heizwertes des Gases.

Später ging ich zur Benutzung eines elektrischen Rohrofens, eines sogenannten Kurzschlufsofens über, wie sie von W. C. Heraeus in Hanau in den Handel gebracht werden. Mit diesem machte ich den gröfsten Teil der Versuche.

Zur Messung der Temperaturen diente ein Le Chateliersches Thermoelement, das in einer besonderen Glasröhre in den Ofen eingeschoben wurde. Zur Ermittelung der Temperatur und ihrer Verteilung in dem Ofen wurde in einem blindem Versuche die Glasröhre mit dem Elemente im Ofen hin- und hergeschoben. Nach einigen Messungen wurde immer wieder der Anfangspunkt kontrolliert, der dauernd konstant blieb, wenn die Messung erst nach ordentlichem Durchheizen des Ofens geschah. Die Temperatur im Innern des Ofens ändert sich beim Gasdurchgange nicht. Um zu zeigen, wie sich die Temperatur im Ofen verteilt, gebe ich in Fig. 1 eine graphische Darstellung für eine Maximaltemperatur von 590°. Der Stromverbrauch betrug 5.2 Amp., der Spannungsabfall im Ofen 44 Volt. Der Koordinatenanfangspunkt fällt mit dem linken Ende des Ofens zusammen. Die Entfernungen von demselben sind auf der Abszisse, die Temperaturen auf der Ordinate aufgetragen. Der schlangenförmig gewundene Teil der Glasröhre mit dem Palladiumdraht befand sich innerhalb der (in der Figur horizontalen) Strecke der Maximaltemperatur.

III. Bestimmung der Verbrennungstemperaturen von Wasserstoff und Kohlenoxyd am Palladiumdraht.

Wasserstoff und Kohlenoxyd zeichnen sich vor allen in Betracht kommenden brennbaren Gasen durch die niedrigen Temperaturen aus, bei denen sie an Kontaktsubstanzen verbrennen. Die Aufführung der Versuche, welche mit diesen beiden Gasen gesondert und in Gemischen mit einander angestellt wurden, geschieht deshalb am zweckmäfsigsten an erster Stelle. Haber (l. c.) hat über diesen Gegenstand eingehende Versuche angestellt. Er machte dieselben im Anschlufs an seine Arbeiten über die Verbrennung des Leuchtgases in Gasmotoren, um die geringen Bestandteile der Auspuffgase an Wasserstoff, Kohlenoxyd und Methan zu bestimmen. Er arbeitete deshalb mit Mischungen, deren Konzentration an Wasserstoff resp. Kohlenoxyd 1—2% kaum überschritten. Ich stellte zunächst fest,

ob die HABERschen Resultate auch für solche hochprozentige Gemische von Kohlenoxyd und Wasserstoff Geltung haben, wie sie bei vielen Gasen z. B. Leuchtgas und Wassergas vorkommen, um die Ergebnisse sofort in der Gasanalyse anwenden zu können. HABER fand, dafs ein Auseinanderfraktionieren beider Gase auch nur insofern, dafs der gesamte Wasserstoff mit einem Teil des Kohlenoxydes herausgebrannt wird, und der Rest wasserstofffrei im Gase verbleibt, undurchführbar ist. Im voraus sei bemerkt, dafs meine Untersuchungen die HABERschen bis auf unwesentliche Abweichungen bestätigen, weshalb sie nur in aller Kürze wiedergegeben werden sollen.

Darstellung der Gase.

Der benützte Wasserstoff wurde auf elektrolytischem Wege durch Zersetzung verdünnter Schwefelsäure im BUNSENschen Wasserstoffentwickler,[1] dem bei der Menge des zu entwickelnden Gases gröfsere Dimensionen gegeben wurden, hergestellt. Die Methode ist eine sehr bequeme und liefert sehr reines Gas.

Kohlenoxyd wurde aus gelbem Blutlaugensalze und konzentrierter Schwefelsäure gewonnen. Zur Reinigung von den dabei auftretenden geringen Mengen Cyan wurde das Gas durch eine Emulsion von Eisenoxydulhydrat und Kalilauge gewaschen und über derselben aufbewahrt.

Zunächst wurde die Verbrennungstemperatur von reinem Wasserstoff in Luft am Palladiumdraht bestimmt und zu diesem Zwecke ein Gemisch von 4% Wasserstoff und 96% Luft benutzt.

Da die Verbrennung von Wasserstoff nur durch Auftreten des gebildeten Wasserdampfes nachgewiesen werden kann, so mufsten die Gase zuvor von ihrer Feuchtigkeit befreit werden. Der Beginn der Verbrennung von Wasserstoff in getrocknetem Zustande liegt zwischen 50° und 100°. Der qualitative Nachweis wurde durch einen Feuchtigkeitsindikator erbracht. Als solcher diente ein Gemenge aus gepulvertem gelbem Blutlaugensalze und Eisenammoniakalaun, die beide getrennt entwässert und dann gemengt wurden. Nach HABER[2] bläut sich dieser Indikator schon, wenn 50 ccm bei 20° mit H_2O gesättigte Luft gleich 0.00084 g Wasser darüber geleitet werden. Bei meinen Versuchen trat zwischen 50° und 60°

---

[1] BUNSEN, Gasometrische Methoden, (1878), S. 81.

[2] HABER, Habilitationsschrift, S. 87.

eine blaue Färbung ein, ein Beweis dafür, dafs bei dieser Temperatur die Wasserstoffverbrennung beginnt. Eine quantitative Bestimmung des gebildeten Wassers bei derselben konnte wegen der geringen Menge nicht durchgeführt werden. Bei 150° betrug die verbrannte Menge Wasserstoff schon 81 % und bei 200° trat eine vollständige Verbrennung ein.

Versuche mit einem Kohlenoxyd-Luftgemisch.

Verwendetes Gas: ca. 4 % CO + 96 % Luft. Die Versuche wurden mit feuchten und trockenen Gasen ausgeführt. Um den Gang derselben zu zeigen, lasse ich die Zahlen und beobachteten Daten mit Ausrechnung für einen Versuch folgen.

Temperatur des Bades mit der Palliadiumdrahtschlange: 200° C. Benützte Menge Gasmischung bei 18° und 763 mm Druck: 1.3 l oder bei 200° und 763 mm Druck: 2.166 l. Die Dauer des Versuches war $1^3/_4$ Stunden. Demnach war jedes Gasteilchen bei den schon oben angegebenen Dimensionen der Glasröhre

$$\frac{3000 \times 6300}{2166000} = 8.7 \text{ Sekunden}$$

mit dem Palladiumdraht in Berührung. In den Absorptionsgefäfsen hinter demselben waren 50 ccm = 45.6 ccm $n/_{100}$ Barytwasser vorgelegt. Der Überschufs desselben wurde am Ende des Versuches mit 36.75 ccm $n/_{100}$ Oxalsäure zurücktitrirt. Somit sind 8.85 ccm $n/_{100}$ Barytwasser verbraucht

1.0 ccm $n/_{100}$ Barytwasser entspricht nun 0.122 ccm Kohlensäure von Zimmertemperatur und 760 mm Druck im feuchten Zustande. Somit sind 8.85 × 0.122 = 1.02 ccm Kohlensäure absorbiert, was einem gleich grofsen Volumen am Palladiumdraht verbrannten Kohlenoxyd entspricht. Hinter der Drehschmidtschen Kapillare befanden sich in 4 Absorptionsgefäfsen verteilt 90 ccm = 88.2 ccm $n/_{10}$ Barytwasser. Der Überschufs wurde nach Beendigung des Versuches mit 38.8 ccm $n/_{10}$ Oxalsäure zurücktitriert. Somit war der Verbrauch 49.4 ccm $n/_{10}$ Barytwasser, die 49.4 × 1.22 = 60.27 ccm Kohlensäure oder verbranntem Kohlenoxyd entsprechen. Prozentual sind daher $\frac{1.08 \times 100}{61.35} = 1.76\,\%$ Kohlenoxyd am Palladiumdraht verbrannt. Um die Kohlensäure der Luft auszuschliefsen, wurden alle Gefäfse vor dem Gebrauch mit kohlensäurefreier Luft sorgsam

ausgespült und die Titration, die mit Phenolphtalein als Indikator geschah, wurde stets in verschlossenen Gefäfsen vorgenommen, um das Eindringen der Kohlensäure der Luft zu verhindern. Das benutzte Barytwasser war aufserdem durch eine mit Natronkalk gefüllte Röhre gegen die Aufsenluft abgeschlossen und der Titer desselben wurde vor dem Gebrauch stets von neuem mit Oxalsäure festgestellt.

In gleicher Weise, wie das ausführlich gegebenene Beispiel, wurden die nachstehenden Versuche ausgeführt, berechnet und zur bessern Übersicht tabellarisch zusammengestellt.

Tabelle I.

4 % CO in Luft (feucht).

Nr. des Versuches	Temperatur ° C.	Verbranntes CO a) am Palladiumdraht ccm	Verbranntes CO b) in der Platin-Kap. ccm	CO am Pall.-Dr. % verbr. (CO = 100) %	Berührungsdauer in Sekunden
1	150	0.085	66.24	0.12	9.0
2	200	0.732	52.34	1.4	6.5
3	200	1.08	60.27	1.76	8.7
4	250	4.76	12.44	27.6	10.0
5	300	5.56	2.44	ca. 70.0	8.0

Tabelle II.

Ca. 4 % CO in Luft (trocken).

Nr. des Versuches	Temperatur ° C.	Verbranntes CO a) am Pallad.-Draht ccm	Verbranntes CO b) in der Platin-Kapillare ccm	CO am Palladiumdraht verbrannt %
1	150	0.00	34.10	0.0
2	200	in 5 Versuchen		0.9—1.8
3	200	0.634	39.162	1.6
4	250	6.0	18.3	~25
5	300	9.5	1.25	~75

Berührungsdauer von Gas und Draht 7—8 Sekunden. Bei Nr. 3 nur 0.5 Sekunden.

Aus den Werten der Tabellen I und II ergibt sich, dafs die Verbrennung von CO unter der katalytischen Wirkung von Palladiumdraht etwa bei 180° C. mit kaum merklicher Gröfse beginnt, und

dafs sie über 300° vollständig ist. Ein Vergleich mit den entsprechenden Resultaten für Wasserstoff zeigt, dafs die Oxydationstemperatur desselben gerade 100° tiefer liegt als diejenige des Kohlenoxyds.

Eine etwas auffallende Erscheinung liegt in der fast vollständigen Übereinstimmung der analogen Werte der Tabellen I und II. Bekanntlich zeigt Kohlenoxyd das merkwürdige Verhalten, sich in Abwesenheit von Wasserdampf, sei es durch Flamme oder Explosion, sehr schwierig oder gar nicht zu entzünden, es sei denn, dafs seine Temperatur sehr hoch ist. Erst der Zusatz, wenn auch äufserst minimaler Mengen, von Wasserdampf macht es brenn- und explosionsfähig. Wie man sieht, besteht dieser Einflufs des Wasserdampfes für die stille Verbrennung am Palladium nicht, sondern es ist in diesem Falle gleichgiltig, ob Kohlenoxyd trocken oder feucht zur Anwendung kommt. Es liegt nahe zu glauben, dafs sich in diesem Falle eine Oxydationsstufe des Palladiums als Zwischensubstanz bildet, welche mit dem Kohlenoxyd in Reaktion tritt und es oxydiert. Für das Platin hat Wöhler[1] dieses neuerdings wahrscheinlich gemacht, und daraus läfst sich mit ziemlicher Sicherheit schliefsen, dafs der Wasserdampf keine Rolle bei Gegenwart von Palladium spielt, während er bei Abwesenheit desselben unentbehrlich ist.

Fernerhin zeigen die Versuche 2 und 3 der Tabelle II, dafs mäfsige Änderungen in der Dauer des Überleitens keinen Einflufs auf die Menge des verbrannten Kohlenoxyds ausüben. Natürlich darf die Schnelligkeit nicht so grofs sein, dafs durch die freiwerdende Reaktionswärme eine lokale Erhitzung des Drahtes stattfindet.

Versuche mit Kohlenoxyd-Wasserstoff-Luftmischung. (Trocken.)

Es war zunächst zu untersuchen und durch Analysen festzustellen, inwieweit Kohlenoxyd und Wasserstoff in Mischungen miteinander einen Einflufs auf die gegenseitige Verbrennungstemperatur ausüben. Phillips berichtet in seiner schon oben erwähnten Abhandlung, dafs Wasserstoff die Verbrennungstemperatur des Kohlenoxyds von 300° auf 100° herabsetzt. Haber untersuchte diese Verhältnisse und fand, dafs die gegenseitige Beeinflussung je nach den Partialdrucken beider Gase verschiedene Stärke hat.

[1] Wöhler, Habilitationsschrift, Karlsruhe 1902.

Kohlenoxyd erhöht die Verbrennungstemperatur des Wasserstoffes, und umgekehrt erniedrigt dieser diejenige des Kohlenoxyds. Bei meinen Untersuchungen ging ich zunächst von einem wasserstoffarmen Gemisch aus. Es enthielt:

5.95 % CO
1.88 % H_2
92.17 % Luft.

Verhältnis von CO : H_2 ~ 3 : 1.
Temperatur 150°.
Benützte Menge Gas: 1.6 Liter.
Es wurden gefunden:

I. Hinter dem Palladiumdraht 0.01 ccm CO_2
0.1 mg H_2O.

II. Hinter der Platinkapillare 97.23 ccm CO_2
0.0257 g.

Somit 0.01 % CO und 0.4 % H am Palladiumdraht verbrannt. Die gefundene Prozentzahl des Wasserstoffes in der Bestimmung I ist naturgemäfs mit einer grofsen Unsicherheit behaftet, da 0.1 mg völlig in den Bereich der Wägefehler fallen. Aus dem Versuche läfst sich lediglich schliefsen, dafs bei 150° weder nennenswerte Mengen Kohlenoxyd noch Wasserstoff verbrennen.

Dasselbe Gemisch bei 200° übergeleitet.
Benützte Menge 2.4 Liter.

I. Hinter dem Pd-Draht CO_2 7.65 ccm
H_2O 0.0029g.

II. Hinter der Platin-Kap. CO_2 130.54 ccm
H_2O 0.0360 g.

Somit
5.5 % CO
und 5.01 % Wasserstoff verbrannt.

Versuche mit einem Gemisch CO : H_2 = 1 : 1.

5.53 % H_2
5.28 % CO } trocken in Luft

wurden bei 100° durch die Schlange geführt, ohne dafs eine merkliche Kohlensäure- oder Wasserbildung stattfand.

Versuch bei 150°.

Benutzte Menge: 1.6 Liter.

Dauer der Berührung für Gas und Draht: 8 Sekunden.

I. Hinter dem Pd-Draht CO_2 = 1.79 ccm
H_2O = 0.0065 g

II. Hinter der Platin-Kap. CO_2 = 78.7 ccm
H_2O = 0.0604 g.

2.2% CO, 9.7% H_2 } am Pd-Draht verbrannt.

Versuch bei 200°.

I. Hinter dem Pd-Draht CO_2 = 9.54 ccm
H_2O = 0.0221 g.

II. Hinter der Platin-Kap. CO_2 = 58.56 ccm
H_2O = 0.0372 g.

14.02% CO, 37.2% H_2 } am Pd-Draht verbrannt.

Aus den angeführten Versuchen tritt mit aller Schärfe eine gegenseitige Beeinflussung der Verbrennungstemperaturen von Kohlenoxyd und Wasserstoff hervor. Während Wasserstoff in Luft schon bei 200° vollständig verbrennt, reduziert anwesendes Kohlenoxyd in den 2 angeführten Versuchen die verbrannten Mengen auf 37.2% resp. 9.2%. Der unverbrannt gebliebene Wasserstoff ist in beiden Fällen recht ansehnlich und läfst die hemmende Wirkung des Kohlenoxyds deutlich erkennen. Fernerhin finden wir, dafs bei Temperaturen, bei denen Kohlenoxyd allein in Luft noch unverändert bleibt, bei Anwesenheit von Wasserstoff schon merkliche Mengen verbrennen.

Meine Versuche zeigen eine befriedigende Übereinstimmung mit denjenigen von Haber und bestätigen bezw. ergänzen dessen Resultat, dafs ein Auseinanderfraktionieren von Wasserstoff und Kohlenoxyd in verdünnten wie konzentrierten Gemischen unmöglich ist.

IV. Bestimmung der Verbrennungstemperatur des Methans am Palladiumdraht.

Darstellung der Gase.

Methan.

Da das Methan aus Natriumacetat und Natronkalk oder aus Aluminiumkarbid und Wasser stets Verunreinigungen enthält, die quantitativ sehr schwer zu entfernen sind, diese aber bei den beabsichtigten Versuchen leicht zu falschen Resultaten hätten führen können, so wurde das gebrauchte Methan nach der bewährten Methode von GLADSTONE und TRIBE[1] aus Jodmethyl und einem Zinkkupferpaar hergestellt. Zur Reinigung wurde das Gas stundenlang mit rauchender Schwefelsäure behandelt und sodann zur Entfernung von mitentstandenem Wasserstoff über trockenes Palladiumchlorür bei 50° geleitet. Wenn die Entwickelung genügend lange im Gange war, ergaben die Analysen des entstehenden Gases stets Gehalte von rund 99 % Methan.

Wasserstoff.

Der benutzte Wasserstoff wurde nach der auf Seite 6 angegebenen Methode entwickelt. Zunächst stellte ich ein ca. 3 %iges Methan-Luftgemisch her und leitete dasselbe in langsamem Tempo bei verschiedenen Temperaturen über den Palladiumdraht. Die Berührungsdauer des Gases mit dem Palladiumdraht schwankte bei der ersten Versuchsreihe zwischen 2.5 bis 7.5 Sekunden. Die Menge des oxydierten Methans ist bezogen auf 100 ccm Methan und nicht auf 100 ccm Mischung.

(S. Tabelle III, S. 77.)

PHILIPPS findet in seinen schon oben zitierten Arbeiten, daſs Methan bei ca. 400—450° am Palladiumasbest zu verbrennen beginnt. Die Tabelle zeigt, daſs am Palladiumdraht eine merkliche Oxydation erst bei 600°, also 150° höher, zu beobachten ist.

---

[1] *Journ. Chem. Soc.* 1884, 154.

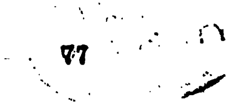


Tabelle III.

Ca. 3 % CH_4 in Luft bei geringer Geschwindigkeit über den Pd-Draht geleitet.

Nr. des Versuche	Temperatur ° C.	Verbr. Menge CH_4 a) am Palladiumdraht ccm	Verbr. Menge CH_4 b) in der Platin-Kap. ccm	Am Pallad.-Draht verbrannt. CH_4 %	Berührungsdauer in Sekunden
1	450	0.00	61.61	0.0	6.0
2	500	0.05	63.56	0.08	6.5
3	550	0.055	54.656	0.10	7.5
4	600	0.976	71.736	1.30	4.8
5	650	1.628	46.970	3.30	2.6
6	700	3.038	41.236	6.90	4.0

Einflufs der Konzentration auf die Verbrennung.

Die Konzentration des Methans in Gemischen übt keinen ändernden Einflufs aus. Vielmehr ist die Menge des verbrannten Methans proportional seiner Konzentration.

Prozentual verbrennt also am Palladiumdraht bei derselben Temperatur und bei gleicher Geschwindigkeit gleich viel Methan, ob dasselbe nun in einem verdünnten oder konzentrierten Luftgemische vorhanden ist. Ich wies dies nach, indem ich 12 % Methan in Luft überleitete.

So verbrannte:

bei 550° 0.05 % Methan
„ 600° 1.0 „ „

Die Berührungsdauer betrug 6.0 und 4.5 Sekunden.

Die beiden Resultate zeigen genügende Übereinstimmung mit den entsprechenden Resultaten in der Tabelle.

Einflufs von Wasserstoff.

Das Vorkommen des Methans in Natur- und Leuchtgasen, sowie seine Darstellung im Laboratorium ist meistens mit der Anwesenheit von Wasserstoff verknüpft, und da für letzteren keine aller bequeme und leicht zu handhabende absorptiometrische Methode zu seiner Entfernung besteht, so geschieht dieselbe häufig auf dem Wege der partiellen Verbrennung. Durch die folgenden Versuche soll nun festgestellt werden, ob Wasserstoff in einem Methan-Luftgemisch einen analogen Einflufs auf dieses ausübt, wie es beim

Kohlenoxyd der Fall ist. Eine Notiz von PHILIPS (l. c.) schien dagegen zu sprechen. Doch begnügte er sich mit einem gelegentlichen qualitativen Versuch. Im folgenden wählte ich ein Methan-Wasserstoff-Luftgemisch von $CH_4 : H_2 = 4 : 6$, weil gerade dieses Verhältnis wegen seines Vorkommens im Leuchtgase von besonderer Wichtigkeit ist. Die genaue Analyse des Versuchsgases über Quecksilber im HEMPEL-Apparat[1] ergab:

3.2 % CH_4
5.5 „ H_2
91.3 „ Luft.

Tabelle IV.

3.2 % CH_4 + 5.5 % H_2 in Luft langsam übergeleitet.

Nr. des Versuches	Temperatur ° C.	Verbranntes CH_4 a) am Palladiumdraht ccm	b) in der Platin-Kap. ccm	CH_4 am Pd.-Draht verbr. (CH_4 = 100) %	Ber.-Dauer für Gas und Draht in Sekunden
1	450	0.017	53.899	0.03	5.6
2	500	0.017	53.17	0.03	4.7
3	550	0.042	46.10	0.09	3.7
4	600	0 38	47.58	0.90	3.4
5	650	2.2	61.5	3.40	4.1

Aus der Übereinstimmung der Zahlen dieser Tabellen III und IV geht zur Genüge hervor, daſs anwesender Wasserstoff die Oxydationstemperatur des Methans nicht beeinfluſst.

Nach diesen Ergebnissen dürfte bei der Bestimmung des Wasserstoffes durch partielle Verbrennung die Temperatur nicht über 550° bis 600° hinausgehen, um einer Verbrennung von Methan in nennenswerten Mengen vorzubeugen. Allein das Methan zeigt eine Eigentümlichkeit, die von MALLARD und LE CHATELIER[2] beobachtet wurde und die gestattet, mit der Temperatur noch weiter hinaufzugehen. Während MITSCHERLICH[3] und V. MEYER und MÜNCH[4] angeben, daſs die Höhe der Entzündungstemperaturen von Gasen unabhängig sei von der Strömungsgeschwindigkeit desselben, fanden

[1] HEMPEL, Gasanalytische Methoden 1900, S. 48 ff.
[2] *Bull. soc. chim.* 39 (1883), 2.
[3] *Ber. deutsch. chem. Ges.* 26 (1893), 160 u. 400; 9 (1878), 1171.
[4] *Ber. deutsch. chem. Ges.* 26 (1893), 2421.

MALLARD und LE CHATELIER, dafs, während explosionsfähige Gemenge, die mit Wasserstoff oder Kohlenoxyd gebildet sind, sich sofort entzünden, wenn sie auf der richtigen Temperaturhöhe sind, Methanmischungen erst nach einiger Zeit, nachdem sie eine bestimmte Anzahl von Sekunden auf 650° oder höher gehalten wurden, anfangen zu verbrennen. Dieser Aufenthalt in der Entzündung betrug zwischen 600—700° etwa 10 Sekunden; derselbe nimmt ab mit steigender Temperatur und ist bei 1000° nicht mehr wahrnehmbar.

Der Entzündungsaufenthalt oder die Reaktionsverzögerung ist nicht, wie man fälschlich glauben könnte, die zur Erhitzung auf die Reaktionstemperatur notwendige Zeit; denn diese kann bei der geringen spezifischen Wärme der Gase nur Bruchteile von Sekunden betragen, was aufserdem noch daraus hervorgeht, dafs Kohlenoxyd und Wasserstoff unter sonst gleichen Bedingungen keinen bemerkbaren Aufenthalt geben.

MALLARD und LE CHATELIER erklären diesen merkwürdigen Vorgang ähnlich wie DIXON[1] die Reaktionsträgheit des trockenen Kohlenoxyds gegen Sauerstoff auslegt. Die Verbrennung des Methans verlangt nach ihnen eine geringe Menge Wasserdampf. Methan wirkt auf letzteren nach der Gleichung:

$$CH_4 + 2H_2O = CO_2 + 4H_2,$$

während der freiwerdende Wasserstoff sich mit dem im Überschufs vorhandenen Sauerstoff wieder zu Wasser vereint. Die Verbrennung wird also anfangs, wo nur wenig Wasser vorhanden ist, langsam vor sich gehen. Da sich dasselbe aber fortwährend vermehrt, so wird, sobald diese Menge genügt, lebhafte Verbrennung eintreten. Es ist klar, dafs dieser Moment um so länger auf sich warten läfst, je gröfser die zur lebhaften Verbrennung notwendige Dampfmenge ist.

Es war nun zu untersuchen, ob Methan diese Eigenschaft der Reaktionsverzögerung auch in nicht explosiven Mischungen bei der Verbrennung am Palladium beibehält. Um dies festzustellen, änderte ich meine Versuchsbedingungen dahin ab, dafs ich die Berührungsdauer für Gas und Draht bedeutend kürzer nahm. Ich erreichte dies durch eine gröfsere Überleitungsgeschwindigkeit und Verkürzung des Palladiumdrahtes. Der benutzte Draht hatte eine Länge von 6.5 cm, einen Durchmesser von 0.4 mm und wurde,

[1] *Transact. Royal Soc.* **175** (1886), 617; *Journ. Chem. Soc.* **49** (1886), 94 u. 384.

$3^1/_2$ mal zusammengelegt, in eine Glasröhre von 1.5 mm lichter Weite eingeschoben. Die unter so veränderten Bedingungen angestellten Versuche ergaben folgende Resultate: Benutzt wurde wieder ein 3 $^0/_0$ iges Methan-Luftgemisch.

Tabelle V.

3 $^0/_0$ CH_4 in Luft rasch übergeleitet.

Nr. des Versuches	Temperatur ° C.	Verbranntes CH_4 a) am Palladiumdraht ccm	Verbranntes CH_4 b) in der Platin-Kap. ccm	Verbranntes CH_4 in $^0/_0$	Berührungsdauer in Sekunden
1	550	0.01	75.03	0.014	0.005
2	600	0.107	71.98	0.13	0.007
3	650	0.14	63.56	0.22	0.006
4	700	0.152	56.24	0.27	0.006
5	750	0.226	56.5	0.40	0.006
6	800	0.836	55.26	1.50	0.006
7	850	3.35	55.26	5.60	0.006

Aus diesen Versuchen geht die Reaktionsverzögerung deutlich hervor. Während bei langsamem Überleiten schon bei 600° C. ca. 1.3 $^0/_0$ Methan verbrennen, finden wir beim schnellen Überleiten die gleiche Menge erst bei 800° C. Trotz der kurzen Berührungsdauer kann man annehmen, dafs das Gas auf die entsprechende Temperatur erhitzt war, da es vor der Berührung mit Palladium 0.06 Sekunden in dem Teil des Ofens verweilte, der die gleiche Temperatur besafs, eine Zeit, die für den Temperaturausgleich sicher genügt.

Es galt nun zu zeigen, ob auch bei Zumischung von Wasserstoff irgendwie die Reaktionsverzögerung des Methans beeinflufst würde. Ich leitete deshalb wieder ein Methan-Wasserstoff-Luftgemisch über den Palladiumdraht und zwar bei kurzer Berührührungsdauer. Verwendetes Gas: wie oben (CH_4 : H_2 = ca. 4 : 6). Es wurde gefunden:

(Siehe Tabelle VI, S. 81.)

Zur besseren Orientierung und Übersicht sind die erhaltenen Resultate graphisch aufgezeichnet. Die Temperaturen sind auf der Abszisse, die prozentualen Mengen verbrannten Methans auf der Ordinate aufgetragen (Fig. 2).

Tabelle VI.

3.2 % CH_4 + 5.5 % H_2 in Luft schnell übergeleitet.

Nr. des Versuches	Temperatur ° C.	Verbranntes CH_4 a) am Palladiumdraht ccm	Verbranntes CH_4 b) in der Platin-Kap. ccm	Am Pallad.-Draht verbrannt. CH_4 %	Ber.-Dauer für Gas und Draht in Sekunden
1	550	0.005	70.87	0.0	0.004
2	600	0.07	71.22	0.11	0.004
3	600	0.30	67.55	0.45	0.006
4	650	0.72	57.17	1.25	0.006
5	650	0.07	55.97	0.14	0.004
6	700	1.2	19.37	6.00	0.005
7	750	5.5	27.9	ca. 15.0	0.005

Die graphische Darstellung gibt ein anschauliches Bild von der zunehmenden Oxydation des Methans und dem quantitativen Verlauf bei steigenden Temperaturen. Alle Kurven haben gemeinsam, daſs sie erst ganz allmählich ansteigen, dann plötzlich in einer scharfen Biegung stark zunehmen, um sich schlieſslich asymptotisch der Senkrechten zu nähern. Daraus geht hervor, daſs die Oxydation innerhalb eines bestimmten Temperaturintervalles eine merkbare Gröſse annimmt, und daſs sie unterhalb derselben nur ganz allmählich, oberhalb aber sehr rasch steigt. Von besonderem Interesse wäre eine genaue Bestimmung und Fixierung der Kniestücke in den Kurven, um die Temperatur scharf fest zu legen, welche dem Anfang der merklichen, raschen Oxydation entspricht. Die Bestimmung derselben erwies sich jedoch nicht durchführbar, weil geringfügige Ungleichheiten in den Versuchsbedingungen, die sich kaum vermeiden lassen, die Menge des oxydierten Methans stark verändern.

Die beiden ausgezogenen Kurven der graphischen Darstellung zeigen für Methan-Luftgemische deutlich die Einwirkung der Reaktionsverzögerung. Während bei langsamem Überleiten die intensive Verbrennung zwischen 550 und 600° beginnt, fängt sie bei groſser Strömungsgeschwindigkeit erst bei 750—800° an. Sodann zeigt sich, daſs die Oxydationskurven des Methans, wie sie bei Methan-Luft- oder bei Methan-Wasserstoff-Luftgemischen erhalten wurden, bei langer Berührungszeit bis auf ganz unwesentliche Abweichungen zusammenfallen. Wasserstoff übt also keinen oxydationsfördernden Einfluſs aus. Wird ein Methan-Wasserstoff-

Luftgemisch dagegen rasch übergeleitet, so verändern sich die Verhältnisse, und die Kurven weichen zum Teil voneinander ab. Unterhalb 650° zeigen sie noch ziemliche Übereinstimmung, gehen aber dann plötzlich auseinander und zwar in dem Sinne, dafs die

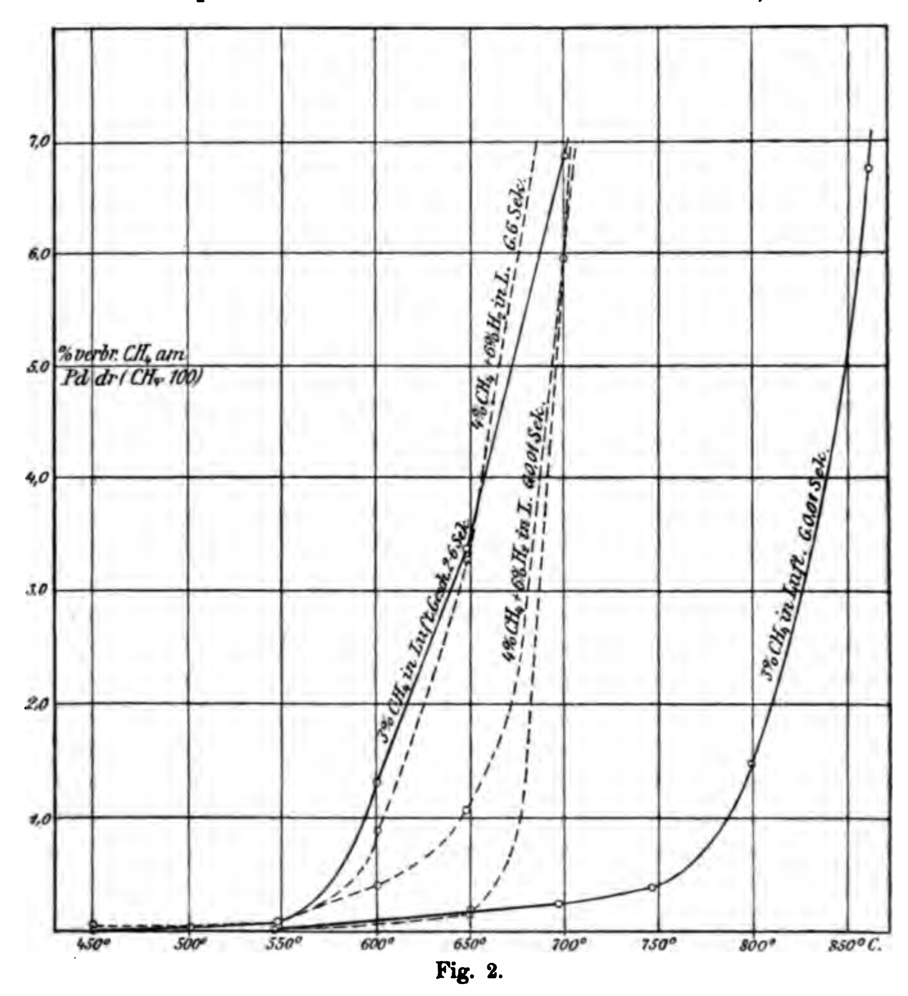


Fig. 2.

Einflufs der Temperatur und Strömungsgeschwindigkeit auf die Verbrennung von CH_4 am Pd-Draht in Mischung mit Luft und Luft und Wasserstoff.

Reaktionsverzögerung des Methans anscheinend ganz aufgehoben wird. Der Grund dafür ist unschwer zu finden. Das schnelle Überleiten des Gases wird bei der an und für sich hohen Temperatur, über 650°, die hier in Betracht kommt, eine intensive Wasser-

stoffverbrennung veranlassen und die dabei frei werdende Wärme erhitzt den Draht so hoch, dafs die Reaktionsverzögerung des Methans zurückgeht und schliefslich gänzlich verschwindet. Trotz der Wärmeleitung des Palladiummetalls wird die Temperatur nicht sinken durch Ausbreitung der Wärme, da immer neue Wärme frei wird. Die Angabe des im gleichen Ofenteil aber in besonderer Umhüllung befindlichen Thermoelementes gibt die Temperatur bei den Versuchen über 700° nicht genau und zwar ist sie in Wahrheit höher, als das Thermoelement anzeigt. Aus dieser Unsicherheit über die wirkliche Temperaturhöhe des Palladiumdrahts entspringt auch die ziemlich grofse Schwankung der oxydierten Mengen bei Temperaturen von 650—600°.

Schliefslich könnte noch die Frage erhoben werden, ob bei dem schnellen Überleiten des Methan-Wasserstoff-Luftgemisches auch der Wasserstoff quantitativ herausgebrannt wird. Dieselbe mufs bejaht werden; denn die Gasproben, welche hinter dem Palladiumdraht bei sämtlichen Versuchen der Tabelle entnommen wurden, enthielten keine durch Palladiumchlorür nachweisbaren Mengen Wasserstoff mehr. Durch Analysen über Quecksilber wurde die Abwesenheit von Wasserstoff bestätigt.

Für die gasanalytische Methode der partiellen Verbrennung ergeben die Untersuchungen recht lehrreiche und interessante Daten. Bekanntlich sind heute hauptsächlich drei Methoden der partiellen Verbrennung in Gebrauch, nämlich die von Bunte, Hempel und Winkler. Bunte[1] und Winkler[2] benutzen die katalytische Wirkung des Palladiumdrahtes resp. Asbests, während Hempel[3] die von Th. Graham[4] zuerst beobachtete Eigenschaft des Palladiums, beträchtliche Mengen Wasserstoff durch Absorption festzuhalten, zu einer absorptiometrischen Bestimmung desselben ausbildete.

Winkler stellt nach einem von ihm angegebenen Verfahren Palladiumasbest her, der in einer Länge von ca. 1 cm in die sogenannte Verbrennungskapillare geschoben wird. Zur Ausführung einer Analyse wird das Gas aus einer Hempel- oder Buntebürette durch die Röhre, die mit einer kleinen Flamme erhitzt wird, in

---

[1] *Ber. deutsch. chem. Ges.* **11**, 1123; *Journ. f. Gasbel.* **1878**, 263.
[2] Lehrbuch d. techn. Gasanalyse 1901, S. 166.
[3] Hempel, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **12**, 636 u. 1006.
[4] *Chem. Centrbl.* **1869**, 719.

eine zweite Bürette geleitet. Die Vereinigung des Sauerstoffs mit Wasserstoff resp. Kohlenoxyd geht unter der Kontaktwirkung des Palladiumasbests sehr leicht vor sich. Durchfliefst der Gasstrom die Röhre rasch genug, so unterhält sich die Verbrennung von selbst, und sie wird durch teilweises Erglühen des Asbestfadens sichtbar. Gerade dieses Erglühen, welches zeigt, dafs einzelne Metallteilchen des Asbestfadens durch die Verbrennung eine sehr hohe Temperatur erlangen und dieselbe bei der schlechten Wärmeableitung beibehalten, birgt die Möglichkeit in sich, dafs auch Methan mit verbrennt. Daher fallen die Analysen, wie TREADWELL[1] angibt, meistens 0.5—1 % zu hoch aus. Neuerdings hat CHARITSCHKOFF[2] über diesen Gegenstand Versuche angestellt und gefunden, dafs beim Überleiten eines Gemisches von Methan, Wasserstoff und Sauerstoff über schwach glühendem Palladiumasbest ein bedeutender Teil des Methans mit dem Wasserstoff verbrennt. Doch hat O. BRUNCK[3] demgegenüber WINKLERS Methode erfolgreich verteidigt.

Um den lokalen Temperaturerhöhungen, wie sie bei der Benutzung von Palladiumasbest stets vorkommen, aus dem Wege zu gehen, verwendet BUNTE Palladiumdraht, welcher, mehrere Male zusammengelegt, sich in einer in der Mitte verengten Glasröhre befindet. Bei Ausführung der Analyse wird eine abgemessene Menge des Gasrestes mit genügender Luft gemischt und durch das mit einem kleinen Bunsenbrenner erhitzte Palladiumröhrchen geleitet, in einer zweiten Bürette aufgefangen und gemessen. Es ist selbstverständlich, dafs auch bei dieser Methode beim Überhitzen des Palladiumdrahtes Methan mit dem Wasserstoff verbrennt. Immerhin wird der Fehler nicht leicht so grofs wie beim Palladiumasbest, da man infolge der besseren Wärmeleitung des Metalls die Temperatur besser in der Hand hat. In den meisten Lehrbüchern der Gasanalyse[4] ist die Angabe gemacht, dafs für eine quantitative Verbrennung des Wasserstoffs Rotglut des Palladiumdrahtes und ein zweimaliges Überleiten des Gases erforderlich sei. Diese Angaben gehen durchaus zu weit, und die Versuche liefern fehlerhafte Resultate, weil die Verbrennungstemperatur für den Wasserstoff unnötigerweise hin-

[1] Lehrbuch der quantitativen Analyse, Bd. 2, S. 515.

[2] *Chem. Ztg.* 85 (1902), 1007. Die russische Originalabhandlung war mir nicht zugänglich.

[3] *Zeitschr. angew. Chem.* 1903, Heft 29.

[4] Siehe LUNGE, Untersuchungsmethoden. — LEYBOLD, Gasjourn. 1890, S. 239. — NEUMANN, Lehrbuch der Gasanalyse.

aufgeschraubt wird. „Eben und kaum sichtbare Rotglut“ entspricht bei Tageslicht einer Temperatur von 750 bis 800°; denn wird die Lötstelle eines LE CHATELIERschen Thermoelementes erhitzt, so zeigt sie bei Tageslicht erst bei dieser Temperatur eine gerade wahrnehmbare Rotglut. Wie aus obigen Versuchen hervorgeht, verbrennen bei derselben schon ansehnliche Mengen Methan, und der Fehler kann leicht den zehnten Teil des Methans betragen. Die Unsicherheit über die Höhe dieses Betrages mufs allein schon Veranlassung geben, die Temperatur niedriger zu wählen.

Ebenfalls zu fehlerhaften Resultaten führt eine weitere Angabe, dafs bei der Ausführung der Analyse, nachdem der Draht angewärmt ist, derselbe infolge der Reaktionswärme auf Rotglut bleiben müsse. Zeigt der Draht Rotglut, so wird das dem Gase entgegenstehende Ende noch höher erhitzt werden, weil sich ja hier die Reaktion mit besonderer Heftigkeit abspielt und mithin auch dort Methan verbrennt. Ich suchte dies zu zeigen, indem ein Gasrest, der mit Luft in dem bei der Gasanalyse üblichen Verhältnis gemischt war, über Palladiumdraht geleitet wurde, der durch die Reaktionswärme auf sichtbarer Rotglut blieb. Die Verbrennungsgase wurden in eine Vorlage geleitet, in der sich 10 ccm $n/_{100}$ Barytwasser zum Auffangen etwa gebildeter Kohlensäure befanden. So fand ich in 10 Versuchen, dafs die Menge des verbrannten Methans zwischen 0.4 und 3°/₀ Methan (CH_4 = 100) betrug.

Somit ist für die richtige Ausführung der Analyse eine tiefere Temperatur zu wählen. Um ein Kriterium für die Höhe derselben zu haben, hält man sich nach einem Vorschlage von H. BUNTE am besten an das Auftreten der Kalium- bezw. Natriumfärbung der Flamme durch das Glas der Kapillare. Das von mir benutzte schwer schmelzbare Glasrohr fing bei einer Temperatur von 550—600° an, die nicht leuchtende Bunsenflamme zu färben. Bei dieser Temperatur verbrennt bei schnellem Überleiten kein Methan, dagegen der Wasserstoff vollständig. Es ist deshalb auch nur ein *einmaliges* Überleiten erforderlich. Zur Sicherheit kann man jedoch auch ein zweites Mal überleiten, wobei die Temperatur schon etwas gesteigert werden darf, da der Wasserstoff ganz oder doch fast ganz verbrannt ist und sich deshalb die Reaktionsverzögerung beim Methan schützend bemerkbar macht.

Um einen Anhaltspunkt über die Genauigkeit der BUNTEschen Methode zur Trennung von Wasserstoff und Methan durch fraktionierte Verbrennung am heifsen Palladiumdraht bei entsprechender Ausführung zu geben, lasse ich einige analytische Daten folgen.

Das Überleiten des aus H_2CH_4 bestehenden Gases nach Mischung mit Luft geschah in der folgenden Weise: Die beiden Dreiweghähne und der untere Hahn der rechten Bürette, welche den unverbrannten Teil auffangen soll, werden vollkommen geöffnet. Sodann wird der untere Hahn der linken Bürette, die mit der Wasserdruckflasche verbunden ist, so weit geöffnet, dafs an der rechten Bürette die fallenden Wassertropfen eben noch gezählt werden können. Ein einmaliges Überleiten genügte vollkommen. Das Palladiumröhrchen wurde durch Fächeln mit einem Mikrobunsenbrenner gerade so weit erhitzt, dafs die Flamme anfing, die Kalireaktion zu zeigen. Im Laufe der Analyse blieb diese Temperatur, bei welcher noch kein Erglühen des Drahtes bemerkbar war, annähernd dieselbe. Das verwendete Gas war synthetisch hergestellt und seine Analyse über Quecksilber hatte folgende Zusammensetzung ergeben:

40.1 % CH_4
55.3 „ H_2
4.6 „ N_2
100.0 %.

Analysen, ausgeführt über Wasser.

Angewandter Gasrest .	25.0 ccm	21.5 ccm	23.7 ccm
Zugesetzte Luft	85.0	80.9	82.2
Gesamtvolumen	110.0	102.4	105.9
Darin Sauerstoff	17.7	16.9	17.1
Stand nach d. part. Verbr.	89.4	84.6	86.3
Somit Kontraktion . . .	20.6	17.8	19.6
Nach Abs. m. Pyrogallol	78.5	73.6	75.7
Sauerstoffüberschufs . .	10.9	11.0	10.6
Sauerstoffverbrauch:			
a) gefunden .	6.8	5.9	6.5
b) berechnet .	6.85	5.9	6.56
Wasserstoff:			
a) gefunden .	13.7	11.87	13.07
b) berechnet .	13.83	11.89	13.10
Prozentual H_2 % . . .	54.8	55.2	55.15

Diese Zahlen, die aus einer Reihe von Analysen herausgegriffen sind, zeigen deutlich, dafs nach der angegebenen Methode recht gute

und brauchbare Resultate gewonnen werden. Die BUNTEsche Methode der fraktionierten Verbrennung liefert also durchaus einwandfreie Ergebnisse, wenn sie so ausgeführt wird, dafs ein Glühen des Drahtes nicht stattfindet; arbeitet man hingegen bei höherer Temperatur (LEYBOLD, NEUMANN u. s. w.) so können wesentliche Mengen von Methan mitverbrennen und die Resultate werden fehlerhaft.

V. Bestimmung der Verbrennungstemperatur des Äthans.

Durch die Ergebnisse beim Methan veranlafst, dehnte ich meine Untersuchungen auf Äthan und Äthylen aus, suchte ihre Oxydationstemperaturen zu bestimmen und fraktionierte Verbrennungen auszuführen.

Das benutzte Äthan wurde (analog wie Methan) aus Äthyljodid und Zinkkupfer nach GLADSTONE und TRIBE hergestellt und wie Methan gereinigt.

Wasserstoff wurde wie früher elektrolytisch gewonnen.

Zunächst wurde ein 3 %iges Äthan-Luftgemisch bei langer Berührungsdauer über den Palladiumdraht unter sonst gleichen Versuchsbedingungen wie beim Methan.

Tabelle VII.

3 % C_2H_6 in Luft langsam übergeleitet.

Nr. des Versuches	Temperatur ° C.	Verbranntes Äthan a) am Palladiumdraht ccm	Verbranntes Äthan b) in der Platin-Kap. ccm	Äthan verbrannt (C_2H_6 = 100) %	Berührungsdauer in Sekunden
1	500	0.07	44.65	0.16	4.0
2	550	0.12	50.59	0.24	4.3
3	600	0.25	48.05	0.52	3.6
4	650	0.93	32.42	2.90	2.8
5	700	2.60	26.23	10.5	3.0

Ein Vergleich dieser Tabelle mit Tabelle IV zeigt, dafs die Verbrennungstemperatur von Methan und Äthan keine grofsen Abweichungen voneinander zeigen, sondern, abgesehen von kleinen Unregelmäfsigkeiten, ziemlich übereinstimmen. Bei Temperaturen unter 650° verbrennt Methan zuerst, oberhalb ist es umgekehrt. Das komplizierter zusammengesetzte Äthan ist also bei diesen Temperaturen ebenso beständige, wenn nicht beständiger als das einfachere Methan.

Ein schnelles Überleiten desselben Gemisches ergab folgende Resultate.

Tabelle VIII.

3 % C_2H_6 in Luft schnell übergeleitet.

Nr. des Versuches	Temperatur ° C.	Verbranntes Äthan a) am Palladiumdraht ccm	b) in der Platin-Kap. ccm	C_2H_6 am Pall.-Draht verbrannt %	Berührungsdauer in Sekunden
1	600	0.04	45.63	0.09	0.008
2	650	0.07	44.10	0.16	0.008
3	700	0.13	49.6	0.27	0.006
4	750	2.79	33.50	7.70	0.004

Auch hier zeigt sich eine große Ähnlichkeit mit den korrespondierenden Versuchen mit Methan.

Einfluſs des Wasserstoffes auf die Oxydationstemperatur.

Wie beim Methan, so übt auch Wasserstoff bei langsamem Überleiten keinen Einfluſs auf die Höhe der Oxydationstemperatur des Äthans aus, wie aus der folgenden Tabelle hervorgeht.

Tabelle IX.

3.5 % C_2H_6 + 3 % H_2 in Luft langsam übergeleitet.

Nr. des Versuches	Temperatur ° C.	Verbranntes Äthan a) am Palladiumdraht ccm	b) in der Platin-Kap. ccm	Äthan verbrannt (C_2H_6 = 100) %	Berührungsdauer f. Gas und Draht Sekunden
1	500	0.08	51.4	0.064	6.3
2	550	0.07	51.7	0.14	3.3
3	600	0.59	52.9	1.12	3.8
4	650	1.27	41 1	3.10	5.4
5	700	2.56	41.6	6.10	4.0

Tabelle X.

Dasselbe Gemisch schnell übergeleitet.

Nr. des Versuches	Temperatur ° C.	Verbranntes Äthan a) am Palladiumdraht ccm	b) in der Platin Kap. cmm	Äthan verbrannt %	Berührungsdauer f. Gas und Draht Sekunden
1	550	0.03	33.9	0.09	0.003
2	600	0.04	34.7	0.12	0.004
3	650	0.405	45.6	0.9	0.010
4	650	0.13	48.05	0.27	0.008
5	700	2.56	28.43	8.2	0.008
6	750	2.57	13.3	28.9	0.008

Um ein deutliches und übersichtliches Bild dieser Resultate zu erlangen, sind dieselben in Fig. 3 graphisch aufgezeichnet. Zunächst zeigt uns die Darstellung, daſs die sogenannte Reaktionsverzögerung auch für Äthan ihre Gültigkeit hat. MALLAND und LE CHATELIER

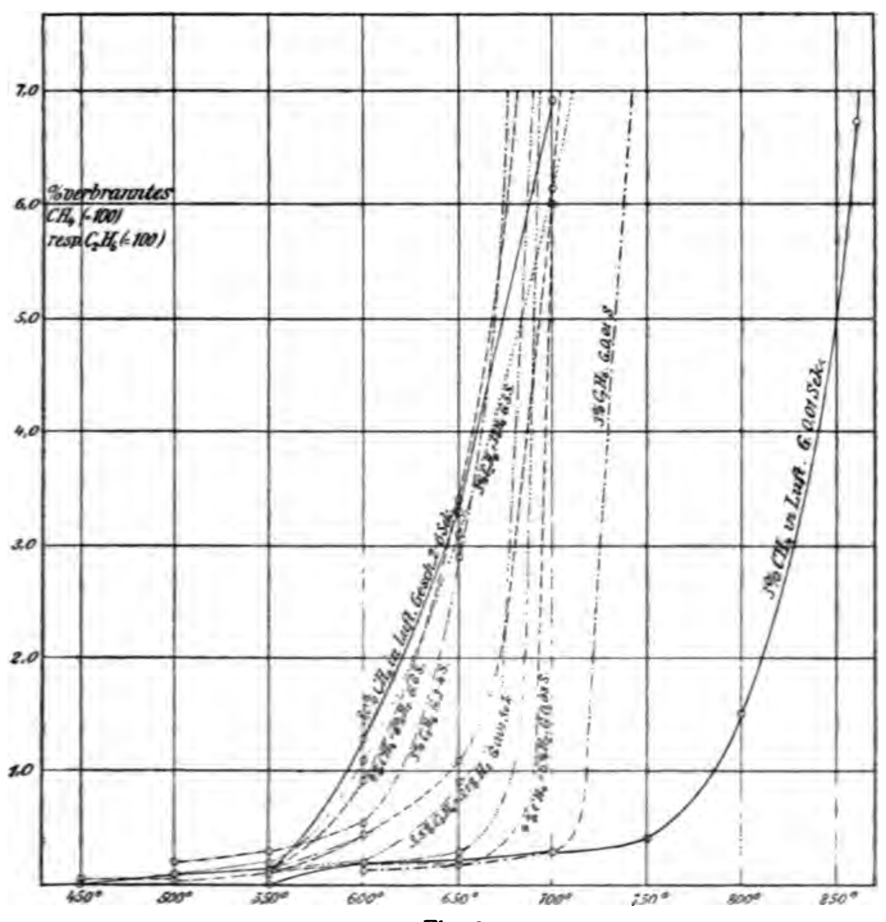


Fig. 3.

Einfluſs der Temperatur und Strömungsgeschwindigkeit auf die Verbrennung von CH_4 u. C_2H_6 an Palladiumdraht in Mischung mit Luft und Luft u. Wasserstoff.

haben dieselben nur für Methan festgestellt, doch scheint sie nach den obigen Ergebnissen auch beim Äthan aufzutreten. Vergleicht man die Kurven von Methan und Äthan für schnelles Überleiten, so fällt auch hier eine gewisse Ähnlichkeit auf. Bei Temperaturen unter 700° stimmen sie fast ganz überein: oberhalb 700° weicht

die Äthankurve plötzlich stark von der des Methans ab, d. h. die Reaktionsverzögerung macht sich beim Äthan nicht so stark geltend. Wäre aus diesem Verhalten schon ein Schlufs auf das der Homologen gestattet, so könnte man sagen, dafs die Reaktionsverzögerung mit steigender Zahl der Kohlenstoffatome im Molekül abnimmt Fernerhin zeigen die Kurven, dafs auch beim Äthan eine Zumischung von Wasserstoff bei geringer Strömungsgeschwindigkeit keinen Einflufs auf die Oxydationskurve ausübt. Bei schnellem Überleiten liegen wieder dieselben Verhältnisse wie beim Methan vor. Aus denselben Gründen tritt, wie dort erörtert, eine teilweise Aufhebung der Reaktionsverzögerung und eine gewisse Unsicherheit in der Bestimmung der Temperaturhöhe ein.

VI. Bestimmung der Verbrennungstemperatur von Äthylen.

Darstellung des benützten Äthylen.

Dasselbe wurde aus Alkohol durch Erhitzen mit konzentrierter Schwefelsäure gewonnen. Zur Befreiung von Alkohol, Ätherdampf, schwefliger Säure und Kohlensäure wurde das Gas zuerst mit konzentrierter Schwefelsäure und dann mit Kalilauge längere Zeit behandelt. Wegen seiner beträchtlichen Löslichkeit in Wasser wurde das Äthylen-Luftgemisch über konzentrierter Kochsalzlösung aufbewahrt. Benutzt wurde ein zweiprozentiges Äthylen-Luftgemisch.

Tabelle XI.

Nr. der Versuches	Temperatur ° C.	Verbranntes Äthylen a) am Palladiumdraht ccm	Verbranntes Äthylen b) in der Platin-Kap. ccm	C_2H_4 am Palladiumdraht verbr. °/₀	Berührungsdauer Sekunden
1	300	0.006	33.4	0.02	6
2	350	0.107	28.35	0.37	6
3	400	0.89	26.33	3.2	5
4	450	1.24	15.23	7.5	6.7

Entsprechend seiner geringen Beständigkeit gegen Erhitzung verbrennt, wie aus der Tabelle ersichtlich, Äthylen bei einer bedeutend niedrigeren Temperatur als Methan. Der Anfang der Oxydation am Palladiumdraht liegt nach meinen Untersuchungen bei 300°, während Pillips fand, dafs am Platindraht, also an der nächst wirksameren Kontaktsubstanz die Oxydation zwischen 200° und 300°

beginnt. Ein Abfraktionieren von Wasserstoff aus einem Äthylen-Wasserstoffgemisch ist nach obigen Resultaten nicht möglich, weil die Verbrennungstemperaturen beider Gase nicht genügend weit auseinander liegen. Aus demselben Grunde ist eine quantitative Trennung von Äthylen und Äthan resp. Methan nicht möglich. Die Entfernung von Äthylen geschieht am besten und einfachsten durch Absorption mit Bromwasser.

VII. Zusammenfassung.

Aus den Versuchen mit Kohlenwasserstoffen ergibt sich folgendes:

Bis zu einer Temperatur von 450° wird, wie übereinstimmend mit Haber gefunden worden ist, unter der katalytischen Wirkung von Palladiumdraht Methan nicht angegriffen. Über 450° und schon unterhalb der sichtbaren Rotglut, verbrennen in allen Fällen bemerkbare Mengen Methan, wenn die Berührungszeit des Gases mit dem Palladiumdraht genügend lang ist.

Bei kurzer Berührungsdauer passiert ein Methanluftstrom den Palladiumdraht ohne nennenswerte Verbrennung selbst bei 600° bis 650°.

Bei beiden Temperaturen und Berührungszeiten verbrennt anwesender Wasserstoff vollständig.

Eine Beeinflussung der Methanverbrennung durch diejenige des Wasserstoffes findet bei vorsichtigem und langsamem Überleiten nicht statt, doch verschwindet bei raschem Überleiten die Reaktionsverzögerung des Methans infolge der Wärmeentwickelung und Temperatursteigerung durch die Wasserstoffverbrennung.

Äthan verhält sich im grofsen und ganzen wie Methan, doch zeigt sich bei ihm das Phänomen der Reaktionsverzögerung nicht so ausgeprägt. Eine Trennung von Äthan und Methan nach der Methode der partiellen Verbrennung ist nicht möglich. Die Trennung von Äthan resp. Methan und Wasserstoff gelingt hingegen nach den im Texte besprochenen Anordnungen an heifsem Palladiumdraht leicht.

Äthylen beginnt schon bei einer Temperatur von 300° zu verbrennen. Ein Abfraktionieren desselben aus einem Äthan-(Methan)-Äthylenluftgemisch ist nicht durchführbar, weil zur quantitativen Entfernung von Äthylen die Oxydationstemperatur von Methan überschritten werden mufs.

Karlsruhe, Chem. techn. Institut der techn. Hochschule.

Bei der Redaktion eingegangen am 17. Oktober 1903.

Über die Nichtfällbarkeit des Kupfers durch Schwefelwasserstoff aus cyankaliumhaltiger Lösung.

Von

F. P. Treadwell und C. v. Girsewald.[1]

In den verschiedenen Lehrbüchern wird die Nichtfällbarkeit des Kupfers aus cyankaliumhaltigen Lösungen der Bildung komplexer Salze zugeschrieben, aber die Angaben über die Zusammensetzung des betreffenden Komplexsalzes gehen auseinander. So gibt Menschutkin in seinem Lehrbuch der analytischen Chemie, 2. Auflage (1886), S. 176 an, dafs die Nichtfällbarkeit des Kupfers durch Schwefelwasserstoff bedingt sei durch die Entstehung des komplexen Salzes $[Cu_2(CN)_8]K_6$, während sie in den meisten neueren Werken der Bildung des Salzes $[Cu_2(CN)_4]K_2$ zugeschrieben wird.

In der qualitativen Analyse macht man bekanntlich von obigem Verhalten des Kupfers Gebrauch zur Trennung des letzteren von Kadmium, indem man die blaue ammoniakalische Lösung mit Cyankalium bis zur Entfärbung versetzt und dann Schwefelwasserstoff einleitet, wobei nur das Kadmium als gelbes Kadmiumsulfid ausfallen soll.

Sehr häufig aber beobachtet man, dafs aus dieser farblosen Lösung auch braunes Kupfersulfür durch Schwefelwasserstoff gefällt wird und zwar um so mehr, je verdünnter die Lösung ist.

Nur bei Gegenwart von mehr Cyankalium als nötig ist, um das Salz $[Cu_2(CN)_4]K_2$ zu erzeugen, gelingt die Trennung. Aus Analogie mit $[Fe(CN)_6]K_4$ glaubte früher der eine[2] von uns die Nichtfällbarkeit des Kupfers durch Schwefelwasserstoff in cyan-

[1] C. v. Girsewald, Inauguraldissertation, Zürich 1902.

[2] Treadwell, Kurzes Lehrbuch d. analyt. Chemie, Bd. 1, (Aufl. I), 1898

kaliumhaltiger Lösung durch die Annahme des, freilich noch nicht isolierten Salzes $[Cu_2(CN)_6]K_4$ erklären zu können.

Angesichts dieser verschiedenartigen Meinungen hielten wir es für der Mühe wert, das Verhalten von cyankaliumhaltigen Kupferlösungen gegen Schwefelwasserstoff einer genauen Prüfung zu unterziehen.

Zu diesem Zwecke stellten wir die bisher bekannten Kaliumkupfercyanverbindungen dar und prüften das Verhalten derselben bei verschiedener Konzentration zu Schwefelwasserstoff.

Bisher sind dargestellt:

$[Cu_2(CN)_4]K_2$ [1]
$[Cu_2(CN)_3H_2O]K$ [2]
$[Cu_2(CN)_8]K_6$ [3].

Das Salz $[Cu_2(CN)_3H_2O]K$.

Versetzt man eine heifs gesättigte Cupriacetatlösung so lange mit einer konzentrierten Lösung von Cyankalium, bis der zuerst entstandene Niederschlag sich eben wieder löst, so scheidet sich beim Abkühlen dieses Salz als bräunliches Kristallmehl aus. Reiner erhält man es, wenn man zu der Lösung der reinen, cyankaliumreicheren Salze in der Hitze so viel frisch gefälltes Cuprocyanid hinzufügt, wie sich löst, und dann filtriert.

Das so erhaltene Salz stellt weifse, monoklin kristallisierende Schuppen dar und ist von allen Kaliumcuprocyaniden am schwersten löslich. Es ist in kaltem Wasser fast unlöslich, 100 ccm Wasser lösen bei 15° C. 0.0594 g des Salzes. Von vielem heifsem Wasser wird es unter Abscheidung von weifsem Cuprocyanid zersetzt. Es ist löslich in Cyankaliumlösung und Ammoniak. Durch verdünnte Säuren wird es unter Entwickelung von Blausäure zersetzt, dagegen löst es sich in konzentrierter Schwefelsäure in der Kälte ohne Gasentwickelung; verdünnt man aber diese Lösung mit Wasser, so scheidet sich Cuprocyanid aus.

Die Analyse dieses wie auch der folgenden Salze wurde wie folgt ausgeführt:

Zirka 0.5 g der auf einem Tonteller und über Chlorcalcium

---

[1] Rammelsberg, *Pogg. Ann.* 42, 124; *Pogg. Ann.* 73, 117 u. *Pogg. Ann.* 106, 491.

[2] Schiff und Becchi, *Ann.* 138, 35.

[3] Rammelsberg l. c.

bis zum konstanten Gewicht getrockneten Substanz, wurde in einem schief stehenden Erlenmeyerkolben mit konzentrierter Schwefelsäure über freier Flamme zersetzt. Schon bei geringem Erhitzen tritt, unter lebhaftem Entweichen von Kohlenoxyd, Zersetzung ein, wobei sich Kupfer ausscheidet, welches später in Lösung geht. Die so erhaltene Lösung enthält $CuSO_4$, K_2SO_4 und $(NH_4)_2SO_4$; sie wird mit Wasser verdünnt, das Kupfer mittels Schwefelwasserstoff als Sulfid abgeschieden und als Sulfür bestimmt. Aus dem Filtrat des Kupfersulfids wird das Kalium durch Eindampfen und Abrauchen des Ammonsulfats als Kaliumsulfat bestimmt.

Das Cyan wurde durch Rechnung und das Wasser, auf welches stets qualitativ geprüft wurde, aus der Differenz ermittelt.

Wir erhielten für das Salz $[Cu_2(CN)_3H_2O]K$ folgende Werte:

	I	II	Mittel	Berechnet
Cu	47.80	48.58	48.19	48.47
K	14.91	15.09	15 00	14.91
CN	—	—	29.81	29.77
H_2O	—	—	7.00	6.85
			100.00	100.00

Verhalten des Salzes $[Cu_2(CN)_3H_2O]K$ gegen Schwefelwasserstoff.

Das feste Salz wird durch feuchtes Schwefelwasserstoffgas sofort zersetzt.

Das Salz $[Cu_2(CN)_4]K_2$.

Dieses zuerst von Rammelsberg dargestellte Salz läfst sich von allen Kaliumcuprocyaniden am leichtesten darstellen. Man erhält es fast ganz rein aus der Mutterlauge des vorhergehenden Salzes, entweder in Form von langen, glänzenden, farblosen, monoklinen Nadeln oder als glänzende perlmutterartige Blättchen. Da die Kristallform vollständig mit den Rammelsbergschen Angaben übereinstimmte, so begnügten wir uns, zur Bestätigung der Identität des Salzes, mit der Bestimmung des Kupfers.

Für die weifsen Nadeln fanden wir:

	I	II	III	Mittel	Berechnet
Cu	40.94 %	40.62 %	40.92 %	40.82 %	41.02 %

Für die Blättchen fanden wir:

Cu	41.08 %	41.03 %	40.88 %	40.99 %	41.02

Aufserdem wurden zwei Proben von 3.2555 g und 3.0480 g erst bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und dann 2 Stunden auf 110—120° C. erhitzt. In beiden Fällen fanden wir nur 0.07 % Feuchtigkeit; auch blieb beim weiteren Erhitzen das Gewicht konstant, bis die Temperatur von 170° C. erreicht wurde, bei welcher das Salz sich zu zersetzen begann, ohne aber dabei Wasser abzuscheiden.

Die wässerige Lösung dieses Salzes reagiert alkalisch und trübt sich, bei sehr grofser Verdünnung in der Hitze, unter Abscheidung von Cuprocyanid; es läfst sich nur aus cyankaliumhaltigen Lösungen umkristallisieren.

Verhalten des Salzes $[Cu_2(CN)_4]K_2$ zu Schwefelwasserstoff.

Schwefelwasserstoff bewirkt in den konzentriertesten Lösungen sofort eine starke Fällung von Cuprosulfid, ja es wird sogar das feste Salz durch feuchtes Schwefelwasserstoffgas momentan geschwärzt.

Damit ist bewiesen, dafs die Nichtfällbarkeit des Kupfers in cyankaliumhaltiger Lösung durch Schwefelwasserstoff nicht durch die Bildung von $[Cu_2(CN)_4]$-Ionen bedingt wird.

Das Salz $[Cu_2(CN)_6]K_4$.

Obgleich dieses Salz niemals in festem Zustande erhalten worden ist, so versuchten wir, ob es nicht möglich wäre durch Titration von Cuprisalzen mit Cyankalium, den Nachweis dieses Salzes in Lösung zu erbringen.

Dafs eine blaue ammoniakalische Cuprisalzlösung durch Cyankalium entfärbt wird, ist bereits von Carl Mohr[1] quantitativ untersucht worden, allein er[2] zeigte, dafs die zur Entfärbung der Kupferlösung verbrauchte Menge Cyankalium von der Konzentration, der Menge des vorhandenen Ammoniaks und namentlich von der Menge der Ammonsalze abhängig sei. Aufserdem sollen nach ihm eine Reihe von Nebenprodukten entstehen, wie Harnstoff, Ammonoxalat und auch Ameisensäure, welche störend auf den Verlauf der Reaktion wirken.

---

[1] *Ann.* **94** (1855), 198.

[2] *Ann.* **95**, 118.

PARKES[1] und STEINBECK[2] wiesen aber nach, daſs diese Methode zur quantitativen Bestimmung des Kupfers sehr wohl verwendet werden könne, wenn man die Bedingungen bei der Titerstellung der Cyankaliumlösung denen des eigentlichen Versuchs möglichst gleich mache.

Wir wiederholten diese Versuche, nicht um die Titriermethode zu prüfen, sondern lediglich um einen Aufschluſs über die Zusammensetzung des sich bildenden Komplexsalzes zu bekommen.

Zunächst titrierten wir reine Cuprisalzlösungen verschiedener Konzentration, ohne Zusatz von Ammoniak, mit genau eingestellter Cyankaliumlösung und dann bei Anwesenheit von Ammoniak.

I. Versuchsreihe.

50 ccm einer Kupfersulfatlösung, enthaltend 0.100 g Cu, verbrauchten in vier Versuchen von einer Cyankaliumlösung, wovon 1000 ccm 15.370 g KCN enthielten, 21.12 — 20.98 — 21.00 — 21.15 ccm, um den zuerst entstandenen Niederschlag eben in Lösung zu bringen.

Es verhält sich somit das Kupfer zum verbrauchten Cyankalium wie:

$$Cu : KCN = 1 : 3.158 = 2 : 6.316,$$

was sehr annähernd für die Formel:

$$2CuSO_4 + 6KCN = [Cu(CN)_4]K_2 + K_2SO_4 + (CN)_2$$

spricht.

Ganz anders verhält sich die Sache bei Anwesenheit von Ammoniak; es wird bedeutend mehr Cyankalium verbraucht, um die blaue Lösung zu entfärben, als zur Klärung der ammoniakfreien Lösung von demselben Kupfergehalt. So fanden wir in den folgenden drei Versuchen:

50 ccm $CuSO_4$ (mit 0.100 g Cu) + NH_3 (eben bis zur Klärung) 23.80 ccm KCN
50 ccm $CuSO_4$ (mit 0.100 g Cu) + NH_3 (1 ccm Überschuſs) 23.60 ccm KCN
50 ccm $CuSO_4$ (mit 0.100 g Cu) + NH_3 (3 ccm Überschuſs) 23.45 ccm KCN

Aus dem Mittel dieser Versuche berechnet sich das Verhältnis:

$$Cu : KCN = 1 : 3.492 = 2 : 6.984$$

[1] Notes on assaying, RICKETTS und MILLER (1897), S. 164.
[2] *Zeitschr. analyt. Chem.* 8 (1869), 8.

also rund:

$$Cu : KCN = 2 : 7,$$

was sehr annähernd für die Gleichung:

$$2CuSO_4 + 7KCN + 2NH_3 + H_2O = [Cu_2(CN)_6]^{K_3}_{NH_4} + 2K_2SO_4 + NH_4CNO$$

stimmt.

Es scheint daher, dafs sich wirklich bei dieser Reaktion ein komplexes Cuprosalz von der allgemeinen Formel:

$$[Cu_2(CN)_6]M_4$$

bildet.

Aufser obigen Titrationen wurden eine ganze Menge anderer, mit verschiedenen Kupfermengen, mit dem gleichen Resultate ausgeführt.

Besonders hervorheben möchten wir die Tatsache, dafs Schwefelwasserstoff, in die durch Cyankalium eben entfärbten Kupferlösungen eingeleitet, zuerst keine Fällung erzeugt; nach etwa halbstündigem Einleiten scheiden sich jedoch Spuren von Cuprusulfid aus.

Zusatz von nur wenigen Tropfen mehr Cyankalium verhindert jede Fällung.

Führt man die Titrierung der etwas konzentrierten ammoniakalischen Cuprisalzlösung mit konzentrierter Cyankaliumlösung bis zur Entfärbung aus, so erzeugt Schwefelwasserstoff in der farblosen Lösung keine Fällung mehr und das Verhältnis des Kupfers zu Cyankalium bleibt dasselbe.

Als wir aber eine sehr konzentrierte Cuprisulfatlösung (25 ccm enthielten 0.4 g Cu) mit starkem Ammoniak bis zur Klärung versetzten und diese Lösung mit einer konzentrierten Cyankaliumlösung eben bis zur Entfärbung titrierten und Schwefelwasserstoff in raschem Strome einleiteten, so schied sich, wie zu erwarten war, kein Kupfersulfid aus; die Lösung färbte sich zuerst gelb, dann orange und schliefslich schieden sich orange gefärbte Kristalle von Rubeanwasserstoff $(C_2(NH_2)_2S_2)$ [1] aus, beweisend, dafs noch freies Cyan in der Lösung vorhanden war.

Als wir aber die Lösung vor dem Einleiten von Schwefelwasserstoff mit Kalilauge versetzten, so blieb sie nach $^3/_4$ stündigem Ein-

[1] Wöhler u. Liebig, *Pogg. Ann.* **24**, 167.
Volkel, *Ann.* **38**, 314.
R. Wollner, *Journ. prakt. Chem.* **29**, 129.
O. Formanek, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **22** (1889), 2655.

leiten von Schwefelwasserstoff vollständig klar. Dafs Cyan in der ammoniakalischen Lösung vorhanden ist, erklärt, weshalb die Titrationen des Kupfers nach der PARKESschen Methode schwankende Werte liefern. Damit das, beim Übergange des Cupricyanids in Cuprocyanid, freiwerdende Dicyan nach der Gleichung:

$$(CN)_2 + 2NH_4OH = NH_4CN + NH_4CNO$$

in NH_4CN und NH_4CNO übergeführt werde, mufs die Konzentration der OH-Ionen auch entsprechend grofs sein.

Enthält aber die Lösung, wie das oben der Fall war, viel Ammonsalz, so wird die ohnehin geringe Dissoziation des Ammoniaks so weit zurück gedrängt, dafs nicht alles Dicyan, im Sinne obiger Gleichung reagieren kann und infolgedessen für die Reaktion verloren geht.

Das Salz $[Cu_2(CN)_8]K_6$.

Dieses Salz wird am besten erhalten, indem man die Verbindung $[Cu_2(CN)_4]K_2$ in Cyankalium löst und kristallisieren läfst.

Man erhält es in schön ausgebildeten monoklinen Kristallen, die sehr zerfliefslich sind.

Da die Kristallform des von uns erhaltenen Körpers genau mit RAMMELSBERGS[1] Angaben übereinstimmte, so begnügten wir uns mit der Bestimmung des Kupfers.

Wir fanden:

	I	II	Mittel	Berechnet
Cu	22.60 %	22.64 %	22.62 %	22.24 %

$[Cu_2(CN)_8]K_6$ unterscheidet sich wesentlich von den übrigen Kaliumcuprocyanverbindungen durch seine leichte Löslichkeit in Wasser. Auch in Alkohol ist es löslich, aber nicht so leicht wie in Wasser.

Durch konzentrierte Schwefelsäure wird es in der Kälte unter starker Erwärmung zersetzt. Verdünnte Säuren scheiden aus diesem Salz, unter Blausäureentwickelung, Cuprocyanid ab.

Verhalten des Salzes $[Cu_2(CN)_8]K_6$ zu Schwefelwasserstoff.

Weder das feste Salz, noch die konzentrierte Lösung desselben wird durch anhaltende Behandlung mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Verdünnt man aber die Lösung

[1] loc. cit.

stark mit Wasser und leitet dann Schwefelwasserstoff ein, so fällt ein Teil des Kupfers aus, bis das Verhältnis des noch in Lösung vorhandenen Kupfers zum Gesamtcyankalium den fast konstanten Wert:

$$Cu_2(CN)_2 : KCN = 1 : 6$$

pro Liter erreicht.

Dieses Verhältnis fanden wir in vier Versuchen zu:

1 : 5.75
1 : 5.76
1 : 5.77
1 : 5.79

also rund zu **1 : 6**.

Da das Salz $[Cu_2(CN)_8]K_6$ in konzentrierter Lösung durch Schwefelwasserstoff keine, aber in verdünnter Lösung eine geringfügige, mit der Verdünnung wachsende Zersetzung erleidet, geht hervor, dafs das Salz in wässeriger Lösung allmählich Cyankalium abspaltet:

$$[Cu_2(CN)_8]K_6 \rightleftarrows [Cu_2(CN)_6]K_4 + 2KCN$$
$$[Cu_2(CN)_6]K_4 \rightleftarrows [Cu_2(CN)_4]K_2 + 2KCN$$
$$[Cu_2(CN)_4]K_2 \rightleftarrows [Cu_2(CN)_3K + KCN$$
$$[Cu_2(CN)_3]K \rightleftarrows Cu_2(CN)_2 + KCN.$$

Dafs es sich hier wirklich um ein komplexes Salz handelt, beweisen die folgenden kryoskopischen Bestimmungen.

1. Angewendet $[Cu_2(CN)_8]K_6 = 0.2091$.
Wasser = 10 g.
$\Delta = 0.428^0$ C.

$$m = \frac{1850 \cdot 0.2091}{4.28} = \mathbf{90.37}.$$

$$\frac{M}{m} = 6.312 = i.$$

Der Dissoziationsgrad beträgt demnach:

$$x = \frac{i-1}{n-1} = \frac{5.312}{6} = 0.886 = \mathbf{88.6}\ ^0/_0.$$

2. Angewandtes $[Cu_2(CN)_8]K_6 = 0.1585$ g.
Wasser = 10 g.
$\Delta = 0.3246^0$ C.

$$m = \frac{1850 \cdot 0.1585}{3.246} = \mathbf{90.36}.$$

$$\frac{M}{m} = 6.315 = i.$$

$$\text{Dissoziationsgrad} = \frac{i-1}{n-1} = \frac{5.315}{6} = 0.886 = \mathbf{88.6}\ {}^0/_0.$$

3. Angewandtes $[Cu_2(CN)_8]K_6 = 0.1585$ g.
Wasser = 15 g.
$\varDelta = 0.2276^0$ C.

$$m = \frac{1850 \cdot 0.1585}{15 \cdot 0.2276} = \mathbf{85.90}.$$

$$\frac{M}{m} = 6.642 = i.$$

$$\text{Dissoziationsgrad} = \frac{i-1}{n-1} = \frac{5.642}{6} = 0.9403 = \mathbf{94.03}\ {}^0/_0.$$

4. Angewandtes Salz $[Cu_2(CN)_8]K_6 = 0.1585$ g.
Wasser = 20 g.
$\varDelta = 0.1853^0$ C.

$$m = \frac{1850 \cdot 0.1583}{20 \cdot 0.1853} = \mathbf{79.11}.$$

$$\frac{M}{m} = 7.210 = i.$$

Bei diesem letzten Versuch ist das i bereits gröfser als 7, beweisend, dafs das Ion $[Cu_2(CN)_8]$ bei dieser Konzentration noch weiter zerlegt worden ist; Schwefelwasserstoff erzeugt aber in Lösungen obiger Konzentration keine Fällung, woraus hervorgeht, dafs auch das Ion $[Cu_2(CN)_6]$ nicht zersetzt wird.

Aus diesen Versuchen ist nun bewiesen, dafs die Nichtfällbarkeit des Kupfers durch Schwefelwasserstoff bei Gegenwart von Cyankalium auf der Bildung von cyanreicheren Ionen als $[Cu_2(CN)_4]$, also auf der Bildung von $[Cu_2(CN)_8]$ und höchst wahrscheinlich auch von $[Cu_2(CN)_6]$ beruht.

Zürich, Chem. analyt. Laborat. des eidg. Polytechnikums, 20. Nov. 1903.

Bei der Redaktion eingegangen am 23. November 1903.

Ein Vorlesungsexperiment zur Demonstration der Abscheidung von Schwefel bei der unvollständigen Verbrennung von Schwefelwasserstoff.

Von

J. Habermann.

Mit 1 Figur im Text.

Zu den bekanntesten Vorlesungsversuchen gehört jener, welcher dazu dienen soll zu zeigen, dafs beim Zusammentreffen von Schwefeldioxyd und Schwefelwasserstoff, Schwefel nach der Gleichung:

$$SO_2 + 2SH_2 = 2H_2O + 3S$$

abgeschieden wird. Er wurde meines Wissens zuerst in dem ausführlichen Lehrbuch der Chemie von Roscoe-Schorlemmer beschrieben, woraus er in die von A. Michaelis bearbeitete neue Auflage von Graham-Ottos ausführlichem Lehrbuch der unorganischen Chemie und in die meisten übrigen Lehrbücher unverändert übergegangen ist. Dieses Experiment wird mit Recht zu denjenigen gezählt, welche ihren Zwecken sehr vollkommen entsprechen, indem es mit einfachen Mitteln ausführbar, den Vorgang, zu dessen Erläuterung es dienen soll, in leicht wahrnehmbarer Weise zur Anschauung bringt und nie versagt. Nicht in gleich zustimmender Weise vermag ich mich bezüglich einer Folgerung zu äufsern, welche gewöhnlich an den, demselben zu Grunde liegenden chemischen Vorgang geknüpft wird. Man schliefst vielfach aus dem Umstande, dafs sich in den vulkanischen Gasen fast immer Schwefeldioxyd und Schwefelwasserstoff vorfinden, „dafs es sehr wahrscheinlich ist, dafs aller in der Natur vorkommende gediegene Schwefel auf diese Weise entstanden ist,“[1]

[1] Roscoe-Schorlemmer, 3. Aufl., 1. Bd., S. 340.

oder, „dafs sich in den Vulkanen der Schwefel hauptsächlich durch Einwirkung von ausgehauchter schwefeliger Säure auf gleichzeitig exhalierten Schwefelwasserstoff bildet,“ [1] während in dem Lehrbuch von H. ERDMANN [2] diesbezüglich gesagt wird, „dafs die Bildungsweisen des natürlich vorkommenden, gediegenen Schwefels im wesentlichen zwei sind. Einmal entsteht der Schwefel durch Oxydation von Schwefelwasserstoff durch den Sauerstoff der Luft mit oder ohne Vermittelung niederer Lebewesen und zweitens durch die Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf schweflige Säure (vulkanischer Schwefel).“

Diese ziemlich allgemein verbreitete Ansicht kann ich jedoch nicht als fest begründet ansehen. Meine abweichende Anschauung geht vielmehr dahin, dafs jene Reaktion, bei welcher aus dem Schwefelwasserstoff durch unvollständige Verbrennung nach der Gleichung:

$$2H_2S + O_2 = 2H_2O + S_2$$

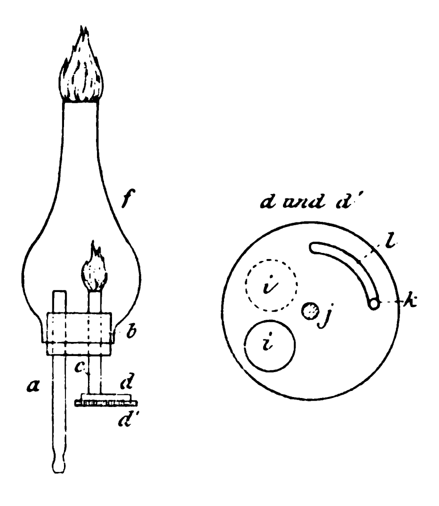
Schwefel abgeschieden wird, bei der Erklärung der Bildung des vulkanischen Schwefels mindestens ebenso grofse Beachtung verdient wie jene, welche durch die Gleichung:

$$SO_2 + 2SH_2 = 2H_2O + S_3$$

ausgedrückt wird. Ich habe diese Ansicht experimentell geprüft und meine diesbezüglichen Beobachtungen in einer Abhandlung „Über die Bildung des Schwefelwasserstoffes und das Vorkommen des gediegenen Schwefels in der Natur“ [3] niedergelegt. Ich begnüge mich an diesem Orte daran zu erinnern, dafs die von mir zur Erklärung der Bildung des vulkanischen Schwefels in Betracht gezogene Reaktion der unvollständigen Verbrennung des Schwefelwasserstoffes durch Luftwasserstoff in der Industrie seit geraumer Zeit sowohl bei der Gewinnung von Schwefel aus dem bei der Verarbeitung von Schwerspat auf Barytverbindungen als Nebenprodukt auftretenden Schwefelwasserstoff, wie auch bei der Wiedergewinnung des Schwefels aus den beim LEBLANCschen Verfahren resultierenden Sodarückständen mit bestem Erfolge benützt wird. Dieser Umstand mufs es als überraschend erscheinen lassen, dafs diese Reaktion bei der Erklärung der Bildung des gediegenen vulkanischen Schwefels

[1] GRAHAM-OTTO, Bd. II, 1. Abt., S. 515.
[2] l. c. S. 253.
[3] Verhandlg. d. naturforschenden Vereins in Brünn, (1902), Bd. 41, S. 263.

bisher so gut wie ganz aufser Betracht blieb, obwohl die Verhältnisse, wenn nicht bei allen, so doch bei vielen Vulkanen solche sind, dafs es kaum einem Zweifel unterliegen kann, dafs die unvollständige Verbrennung des im Rauche der Vulkane vorhandenen Schwefelwasserstoffes durch Luftsauerstoff und damit im Zusammenhang die Bildung von vulkanischem Schwefel in der Natur vielfach stattfindet. Denn bei den meisten Vulkanen, welche Schwefelwasserstoff exhalieren, sind die Verhältnisse dem Verlaufe der Reaktion



$2H_2S + O_2 = 2H_2O + S_2$ mindestens ebenso günstig, wie für die Reaktion $SO_2 + 2H_2S = 2H_2O + S_3$. Ist es doch bezüglich der letzten nicht einmal erwiesen, dafs das SO_2 ein primärer Bestandteil des Rauches der Vulkane ist, und nicht schon als Verbrennungsprodukt des exhalierten Schwefelwasserstoffes angesehen werden mufs.

Das Resultat meiner experimentellen Untersuchung bildet eine vollständige Bestätigung der Zulässigkeit meiner Anschauung, dafs die unvollkommene Verbrennung des Schwefelwasserstoffs eine hervorragende Rolle bei der Bildung des gediegenen, vulkanischen Schwefels spielt. Überdies hat sich dabei ergeben, dafs sich der Vorgang auch durch einen einfachen und effektvollen Vorlesungsversuch demonstrieren läfst, den ich nunmehr beschreiben will. Der Apparat ist bis auf geringfügige Abänderungen derselbe, den ich bei meinen Vorlesungen zur Demonstration der Umkehrung der Flamme benütze.[1]

[1] *Zeitschr. angew. Chem.* **1892**, 323.

Wie aus der Figur ersichtlich ist, besteht derselbe aus dem beiderseits offenen kurzen Rohr *a* aus schwer schmelzbarem Glase, welches den Böhmschen Kochbrenner der ursprünglichen Vorrichtung ersetzt, höchstens die lichte Weite eines Bunsenbrenners hat und in einer der Bohrungen des Korkes *b* befestigt ist, während in dessen zweiter Bohrung ein kurzes Rohr *c* sitzt, das, wie das Rohr *a*, eine beiläufige Länge von etwa 6 cm hat. Der Zwischenraum zwischen den beiden Rohren *a* und *c* soll nach ihrer Befestigung im Korke *b* möglichst gering sein und nicht mehr als höchstens 2—3 mm betragen. Überdies müssen sich die oberen Mündungen beider Rohrstumpfe annähernd in gleicher Höhe befinden. Auch das Röhrenstück *c* kann aus schwer schmelzbarem Glase bestehen. Besser jedoch ist es, für *c* ein entsprechend dimensioniertes Metallrohr zu wählen, an dessen unterem Ende in exzentrischer Stellung die beiden Metallscheiben *d* und *d'* befestigt sind. Beide Scheiben haben in der Fortsetzung des Rohres *c* Löcher *i* vom Querschnitt des letzteren. Die obere Scheibe *d* ist an dem unteren Ende von *c* angelötet, also mit diesem in fixer Stellung verbunden, während die untere, etwas gröſsere und, wie in der Zeichnung angedeutet ist, geränderte Scheibe *d'* mittels eines im Zentrum angebrachten Stiftes *j* an die obere Scheibe *d* befestigt und um diesen Stift drehbar ist. Ein zweiter, an der oberen Scheibe angebrachter Stift *k*, welcher in einen, in der unteren Scheibe befindlichen Schlitz *l* eingreift, macht, daſs die untere, geränderte Scheibe um höchstens 90° gedreht werden kann. Diese Vorrichtung gestattet in einfacher Weise die untere Mündung des Rohrstückes *c* ganz oder teilweise zu öffnen oder zu schlieſsen. Auſser diesen Teilen erfordert der Apparat den ausgebauchten Lampenzylinder *f*, welcher eine entsprechende Gröſse haben muſs und durch Aufstülpen auf den Kork *b* leicht befestigt werden kann. Zur Durchführung des Experimentes sind überdies zwei Kippsche oder ähnliche Gasentwickelungsapparate erforderlich, von welchen der eine zur Entwickelung von Schwefelwasserstoff, der andere zur Entwickelung von Wasserstoff dient.

Zur Ausführung des Versuches verbindet man demgemäſs das Rohrstück *a* mittels Kautschuckschläuchen durch ein Gabelrohr einerseits mit dem Wasserstoff-, andererseits mit dem Schwefelwasserstoffentwickelungsapparat, hebt den Lampenzylinder *f* ab, läſst den Wasserstoff durch den Rohrstumpf *a* austreten und entzündet ihn. Man reguliert durch entsprechende Hahnstellung des Wasserstoffentwickelungsapparates die Wasserstoffzufuhr so, daſs die Flamme

möglichst klein wird, ohne zu verlöschen. Nunmehr öffnet man den Hahn des Schwefelwasserstoffapparates, wodurch sich dem Wasserstoff vor seiner Verbrennung eine reichliche Menge Schwefelwasserstoff beimischt, worauf die Flamme wieder grofs wird, eine hellblaue, schöne Färbung annimmt und schwach leuchtet. Nachdem man nunmehr die an dem Rohrstück *c* befestigte Metallscheibe *d'* gegen die Metallscheibe *d* so gestellt hat, dafs die beiden kreisförmigen Ausschnitte *i* und *i* koinzidieren und das Rohrstück *c* somit an beiden Enden offen ist, stülpt man den Lampenzylinder über die Flamme auf den Pfropf *b*, worauf die Flamme fast sofort vom Wasserstoff-Schwefelwasserstoffrohr *a* auf die im Lampenzylinder befindliche obere Mündung des Luftrohres *c* wandert, indem die durch dieses Rohr in den Lampenzylinder in beschränkter Menge eintretende Luft in dem, im Lampenzylinder im Überschufs angehäuften Wasserstoff-Schwefelwasserstoffgemische weiterbrennt, wobei sich sofort im Zylinder reichliche Mengen von Schwefel ausscheiden, während durch die obere Öffnung des Lampenzylinders der unverbrannte Teil des brennbaren Gasgemisches entweicht und ohne weiteres angezündet werden kann. Die dabei sich bildende Flamme ist kaum noch blau gefärbt, leuchtet fast gar nicht und erinnert nach beiden Richtungen vielmehr an die reine Wasserstoffflamme als an die Flamme des Wasserstoff-Schwefelwasserstoffgemisches. Ist die Zufuhr von Schwefelwasserstoff nicht sehr reichlich und das Luftrohr *c* am unteren Ende vollständig geöffnet, dann brennt die Luftflamme nicht rings um den ganzen oberen Rand des Luftrohres *c*, sondern nur auf einer Seite desselben, wodurch der Effekt des Experimentes erheblich abgeschwächt wird. Durch entsprechende Drehung der geränderten Scheibe *d'*, wodurch der Luftzutritt in den Lampenzylinder durch das Rohr *c* beliebig eingeschränkt werden kann, läfst sich das einseitige Brennen unschwer beseitigen und der volle Effekt erzielen. Man gelangt übrigens auch leicht zu demselben befriedigenden Resultat ohne besondere Vorrichtung zur Regulierung der Luftzufuhr, wenn man die obere Öffnung des Lampenzylinders durch einen passenden durchbohrten Korkpfropf entsprechend verengt, für die Luftzufuhr ein Glasrohr *c* wählt, welches einen etwas geringeren lichten Durchmesser hat als das Rohr *a* u. s. w. Da durch den ausgeschiedenen Schwefel der Lampenzylinder bald undurchsichtig und die Luftflamme infolgedessen fast unsichtbar wird, ist es zweckmäfsig, mehrere Lampenzylinder, welche auf denselben Pfropf passen, vorrätig zu halten, um den undurchsichtig

gewordenenen auswechseln zu können, was ohne Schwierigkeiten und ohne sonst etwas an dem im Gang bleibenden Versuche zu ändern, geschehen kann. Selbstverständlich wird bei bem Auswechseln des Zylinders die Flamme jedesmal zunächst wieder auf das Gasrohr übertreten, um sodann auf das Luftrohr wieder zurückzuwandern.

Dafs dem Experiment wirklich der durch die Gleichung:

$$2H_2S + O_2 = S_2 + 2H_2O$$

ausgedrückte Vorgang zugrunde liegt und die Schwefelausscheidung nicht etwa dadurch sich vollzieht, dafs der Schwefelwasserstoff hauptsächlich durch die Hitze der Flamme zerlegt wird, läfst sich durch einen bekannten Versuch dartun. Leitet man durch ein glühendes Glasrohr Schwefelwasserstoff, so zerlegt sich ein Teil des Schwefelwasserstoffs, und es findet im kaltgebliebenen Teile des Rohres Schwefelausscheidung statt. Aber die Menge des bei diesem Versuche ausgeschiedenen Schwefels ist selbst bei voller Gelbglut gering gegen jene Menge, welche sich bei dem neuen Versuche im Lampenzylinder ausscheidet. Es kann aber auch durch einen leicht ausführbaren Parallelversuch dargethan werden, dafs die Schwefelausscheidung im Lampenzylinder keineswegs eine Folge davon ist, dafs ein Teil des Schwefelwasserstoffes zunächst zu Wasser und Schwefeldioxyd verbrennt, und dafs das letztere auf den überschüssigen Schwefelwasserstoff nach der bekannten Gleichung:

$$SO_2 + 2H_2S = 2H_2O + S_3$$

einwirkt. Mischt man nämlich den Wasserstoff vor seiner Verbrennung anstatt mit Schwefelwasserstoff mit einer nicht allzugrofsen Menge von Schwefeldioxyd, so bildet sich auch in diesem Falle eine Luftflamme und es findet gleichzeitig eine sehr schwache aber deutliche Schwefelausscheidung statt, womit mir bewiesen zu sein scheint, dafs es unter den, bei der Verbrennung des Schwefelwasserstoffgemisches eingehaltenen Versuchsbedingungen zur Bildung von Schwefeldioxyd nicht kommen, und somit die Abscheidung des Schwefels nach der letzten Gleichung nicht eintreten kann.

Schliefslich will ich mitteilen, dafs sich auch das Zerfallen des Arsenwasserstoffes mit dem beschriebenen Apparat leicht demonstrieren läfst.

Brünn, k. k. deutsche technische Hochschule. Laboratorium für allgemeine und analytische Chemie.

Bei der Redaktion eingegangen am 24. Oktober 1908.

Über einen neuen Spektralflammenbrenner und eine Gassammelwanne für Vorlesungszwecke.

Von

E. Rupp.

Mit 2 Figuren im Text.

Den verschiedenen überaus sinnreich konstruierten Apparaten zur Erzeugung gefärbter Flammen, wie sie E. Beckmann[1] zu verdanken sind, möchte ich ein weiteres, nebenstehend abgebildetes Modell hinzufügen. Dasselbe besteht lediglich aus einem gläsernen Brenner, ist infolgedessen wenig kostspielig und einfach in der Handhabung.

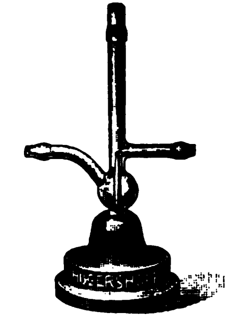


Fig. 1.

Das Leuchtgas wird durch das linksseitig gezeichnete Ansatzrohr zugeführt, diesem gegenüber liegt ein zweites in eine feine Düse einmündendes Glasrohr, welches mit einer vom Brennerboden aufsteigenden Glaskanüle einen Zerstäuber der altbekannten Konstruktion bildet, wie er schon von Lockyer[2] im Prinzipe Anwendung fand. Füllt man nun in die Bodenkugel des Brenners 1—2 ccm konzentrierte Lösung eines flammenfärbenden Salzes und bläst durch die Ansatzdüse Luft ein, so steigt die Lösung durch die unten offene Bodenkanüle hoch und wird als äufserst feiner Sprühregen gegen die Brennerwandung geschleudert. Dadurch beladet sich das aufsteigende Leuchtgas hinreichend mit Salzpartikeln, um an der Brennermündung entzündet, mit intensiv gefärbter Flamme zu verbrennen.

[1] *Zeitschr. phys. Chem.* **34**, 593; **35**, 443. 652; **40**, 465.

[2] Studien zur Spektralanalyse, Leipzig 1879.

Es können auf diese Weise nicht nur mit Salzen der Alkalien und Erdalkalien, sondern auch solchen einiger Schwermetalle, wie z. B. Kupfer, spektralanalytisch vorzüglich wirkende Flammen hervorgebracht werden. Einige ccm Salzlösung vermögen eine 5—10 cm hohe Flamme mehrere Stunden lang leuchtend zu erhalten. Der Brenner ist daher auch zur Erzeugung homogenen Lichtes geeignet. Die erforderliche Druckluft wird am bequemsten einem regulierbaren Wasserstrahlgebläse entnommen, ebenso brauchbar ist indes ein Fufsgebläse oder ein Gummidoppelball.



Fig. 2.

Die Dimensionen des Brenners sind die des Bunsenbrenners. Um eine an und für sich möglichst ungefärbte Flamme zu erhalten und um Absplitterungen des Brennerrandes zu vermeiden, ist über diesen eine leicht ersetzbare Kappe aus schwerschmelzbarem Glase gestülpt.

Die beistehend abgebildete Gassammelwanne ist speziell für Vorlesungszwecke bestimmt, wo es sich darum handelt mehrere Zylinder mit demselben Gase zu füllen und zur Hand zu haben. Sie soll zum Teil Ersatz leisten für die in den Tisch eingelassenen pneumatischen Wannen, welche ob ihrer grofsen Raumbeanspruchung nicht überall anbringbar sind, zum Teil soll sie den Mängeln gewöhnlicher Glaswannen begegnen, wie ansteigender Wasserspiegel, zunehmender Auftrieb und Instabilität der Zylinder etc.

Die Wanne besteht aus einem gegossenen Bodenstücke, in das ein Zylindermantel aus Glas eingelassen ist. Im Zentrum des ersteren erhebt sich eine Stativstange, auf welcher vertikal beweglich und horizontal drehbar ein Messingstern aufsitzt, dessen Strahlen aus vier federnden Backenpaaren gebildet sind. In diese werden die Gassammelzylinder eingedrückt und vermittels ihrer Bodenränder schwebend festgehalten. Ist ein Zylinder durch die entsprechend zurechtgebogene Gasentbindungsröhre mit Gas gefüllt, bezw. das Wasser aus ihm verdrängt, so erteilt man dem Messingsterne eine Viertelsdrehung, wodurch ein weiterer Zylinder über die Gasröhre

zu stehen kommt u. s. w. Ein leichter Druck bei untergehaltener Glasplatte genügt, um die gasgefüllten Zylinder ihrem Lager zu entnehmen. Das aus den Zylindern verdrängte Wasser fliefst in einen Überlauf, der durch ein Schlauchstück beliebig abgeleitet wird. Um Zylinder verschiedener Gröfse benützen zu können, sind der Wanne mehrere Stativsterne beigegeben.

Beide Apparate sind durch die Firma Hugershoff in Leipzig zu beziehen.

Freiburg, Chem. Universitätslaboratorium (Phil.-Abtlg.)

Bei der Redaktion eingegangen am 19. Oktober 1903.

Die Anwendung von Eisensulfat bei der Bestimmung von Chloraten und Bromaten.

Von

I. K. PHELPS.[1]

In einer kürzlich erschienenen Arbeit[2] ist eine titrimetrische Bestimmung von Salpetersäure und Nitraten beschrieben worden, die in Kürze darin besteht, dafs die Menge des bei der Einwirkung von Salpetersäure auf überschüssiges Ferrosulfat in Gegenwart von Salzsäure oxydierten Ferrosulfats bestimmt wird. Der Wert von Ferrosulfat als Reduktionsmittel für analytische Zwecke ist seit langem bekannt; es ist besonders deswegen wertvoll, weil es leicht zu beschaffen ist, mit grofser Genauigkeit bestimmt werden kann und weil es sich durch atmosphärischen Sauerstoff nur sehr langsam oxydiert. Diese letztere Tatsache ist sicher nachgewiesen worden von PETERS und MOODY[3] für Lösungen, die so lange gestanden hatten, bis der gesamte im Wasser gelöste oder sonstwie vorhandene Sauerstoff seine Oxydationswirkung ausgeübt hatte. Ich war überrascht zu finden, dafs beim Kochen solcher Lösungen an der Luft und Abkühlen in fliefsendem Wasser unter Umrühren keine deutlich wahrnehmbare Änderung festgestellt werden konnte, obgleich eine Oxydationswirkung von einem Tage zum anderen sicher vorhanden war.

CAROT[4] hat die Anwendung von Ferrosulfat zur Bestimmung des Sauerstoffs in Hypochloriten oder Chloraten in Gegenwart von Chloriden vorgeschlagen, aber er führt keine Beläge an, die die

---

[1] Aus dem Am. Journ. of Science (Sill.) ins Deutsche übertragen von J. KOPPEL.

[2] *Am. Journ. Sc.* 14 (1902), 440.

[3] *Am. Journ. Sc.* 12 (1901), 369.

[4] *Compt. rend.* 122, 449.

Genauigkeit seiner Analysen erkennen lassen. Tabelle I gibt die Versuche wieder, die mit dem reinsten Kaliumchlorat des Handels angestellt wurden, um diesen Punkt zu prüfen. Das trockene Salz wurde abgewogen und mit einem Überschufs titrierter Ferrosulfatlösung (annähernd *n*/5) und 15 ccm Schwefelsäure (1 : 4) behandelt. Dieses Gemisch wurde in einer Flasche mit Ventil zum Sieden erhitzt, durch Eintauchen in fliefsendes Wasser auf Zimmertemperatur abgekühlt, sodann auf 600 ccm verdünnt und nach Zusatz von 1—2 g Manganochlorid mit Permanganat auf rot titriert.

Tabelle I.

Angew. $KClO_3$ in g	Sauerstoffwert des angew. Ferrosalzes in g	Sauerstoffwert des gef. Ferrosalzes	Fehler im $KClO_3$ in g
0.0500	0.02756	0.00814	−0.0004
0.0500	0.02739	0.00781	±0.0000
0.1000	0.04934	0.01024	−0.0002
0.1000	0.04951	0.01043	−0.0002
0.2000	0.09086	0.01247	+0.0002
0.2000	0.09078	0.01277	−0.0008
0.5000	0.20552	0.00993	−0.0006
0.5000	0.20543	0.00980	−0.0005

Tabelle II enthält die analogen Versuche, die mit einer Probe von dreimal umkristallisierten Kaliumbromat ausgeführt wurden, welches hergestellt war durch Einwirkung von Kaliumhydroxyd auf Brom. Das letztere hatte ich aus reinem Kaliumbromid mit Schwefelsäure und Mangandioxyd bereitet. Die Versuche wurden ebenso, wie oben beim Chlorat beschrieben, ausgeführt, nur wurde das zur Reduktion verwendete überschüssige Ferrosulfat durch $^1/_{10}$-*n* Jodlösung in alkalischer Lösung bestimmt, anstatt durch Permanganat in saurer Lösung. Nach dem Sieden wurde die Lösung abgekühlt, fast neutralisiert und mit einer konzentrierten Lösung von Natriumkarbonat, 2—3 g Seignettesalz und einem Überschufs von $^1/_{10}$-*n* Jodlösung versetzt. Nachdem die Mischung sodann mit einem Überschufs von Kaliumbikarbonat und Stärke vermischt war, wurde die Blaufärbung mit $^1/_{10}$-*n* arseniger Säure fortgenommen und schliefslich der Überschufs der letzteren mit Jod zurücktitriert.

Die Resultate zeigen, dafs das Verfahren für analytische Zwecke hinlänglich genau ist, besonders wenn man berücksichtigt, dafs nur

Tabelle II.

Angew. $KBrO_3$ in g	Sauerstoffwert des angew. Ferrosalzes in g	Sauerstoffwert des gef. Ferrosalze in g	Fehler in $KBrO_3$ in g
0.0500	0.01776	0.00357	−0.0006
0.0500	0.01770	0.00336	−0.0001
0.1000	0.03792	0.00942	−0.0008
0.1000	0.03792	0.00922	−0.0001
0.2000	0.06321	0.00576	±0.0000
0.2000	0.06321	0.00580	−0.0002
0.5000	0.15670	0.01342	−0.0013
0.5000	0.16212	0.01870	−0.0008

der Sauerstoffgehalt der Salze bestimmt wird, der 39 % für Kaliumchlorat und 28 % für Kaliumbromat beträgt.

The Kent Chemical Laboratory of Yale University, New Haven, U. S. A.

Bei der Redaktion eingegangen am 20. Oktober 1903.

Die Bestimmung von Nitriten in Abwesenheit von Luft.

Von

I. K. Phelps.[1]

Dunsten und Dymond[2] haben zur Bestimmung von Nitriten durch die Einwirkung von Kaliumjodid in saurer Lösung die Anwendung eines evakuierten Kolbens vorgeschlagen. Unter diesen Verhältnissen reagiert die salpetrige Säure mit Jodwasserstoffsäure so, dafs Stickoxyd entsteht (welches mit gasförmigem Sauerstoff nicht in Berührung kommen darf) und daneben Jod, das durch $^1/_{10}$-n Natriumthiosulfat gemessen wird. Gegen dies Verfahren kann man einwenden, dafs man einen absolut gasdichten Apparat mit Gummiverbindungen benutzen mufs und dafs man in bezug auf die Gröfse des Kolbens beschränkt ist, weil dieser einerseits dem Atmosphärendruck nach dem Evakuieren widerstehen und andererseits hinreichend dünnwandig sein mufs, da er erhitzt werden soll. Bei der Anwendung eines etwas modifizierten Apparates, der bereits bei der Bestimmung von Salpetersäure zur Herstellung einer indifferenten Atmosphäre verwendet worden war[3], wurden diese Schwierigkeiten überwunden, und es blieb in bezug auf Genauigkeit nur wenig zu wünschen übrig.

Der benutzte Apparat war identisch mit dem bei der Bestimmung der Salpetersäure nach dem oben zitierten Verfahren verwendeten. Er bestand aus einem Kochkolben von 250 ccm Inhalt, der mit einem doppelt durchbohrten Gummistopfen für Einlafs- und Auslafsrohr verschlossen war. Ein Hahntrichter von 50 ccm Inhalt

[1] Aus dem Am. Journ. of Science (Sill.) ins Deutsche übertragen von J. Koppel.

[2] *Pharm. Journ.* [3] 19, 741.

[3] *Am. Journ. Sc. (Sill.)* 14 (1902), 440.

mit unten eingezogenem Rohre diente als Einlafs; ein Glasrohr von 0.8 cm innerem Durchmesser als Auslafs. Das letztere war eben oberhalb des Stopfens zu einer kleinen Kugel aufgeblasen, so dafs mechanischer Verlust während des Siedens vermieden wurde, und dann zweimal im rechten Winkel gebogen. Der Kolben wurde in der üblichen Weise aufgestellt, so dafs er durch einen Bunsenbrenner erhitzt werden konnte; das Auslafsrohr war so lang, dafs es in etwas Quecksilber in einem Reagenzglase etwa 3 cm tief eintauchte.

Die Analyse wurde folgendermafsen ausgeführt: Eine bestimmte Menge von titrierter Arsentrioxydlösung, und zwar etwas mehr als zur Aufnahme des später durch die salpetrige Säure frei gemachten Jods erforderlich war, und 25 ccm einer konzentrierten Natriumkarbonatlösung wurden in den Kolben gebracht. Nachdem das Rohr des Hahntrichters vollständig mit Wasser gefüllt und der Gummistopfen dicht eingesetzt war, wurde der Kolbeninhalt gekocht, bis alle Luft vertrieben war, wozu ungefähr 5—8 Minuten erforderlich waren. Sodann wurde die Flamme entfernt, das Auslafsrohr durch Senken des Kolbens tief in das Quecksilber eingetaucht und während des Abkühlens des Kolbens durch den Hahntrichter Schwefelsäure (1 : 4) eingesaugt. Das Abkühlen liefs sich beschleunigen durch Einstellen des Kolbens in eine Schale mit Eis und Wasser. Im ganzen setzte ich 7 ccm Schwefelsäure zu, nachdem ich durch frühere Versuche festgestellt hatte, dafs diese Menge beinahe ausreichte, um das angewandte Natriumkarbonat zu neutralisieren und etwas mehr Kohlensäure zu liefern, als der Apparat bei Atmosphärendruck fassen kann. Sobald der verminderte Druck im Apparat zu schwach war, um die Säure einzusaugen, wurde die Stellung der Flasche wieder geändert, so dafs das Auslafsrohr nicht mehr in das Quecksilber, sondern nur in eine Wasserschicht eintauchte, die sich bei dem früheren Sieden kondensiert hatte und dann als Verschlufs des Apparates gegen die äufsere Luft diente. Nachdem die Säure eingelassen und sorgfältig nachgewaschen war, liefs ich die zu analysierende Nitritlösung zusammen mit 2 g reinem Kaliumjodid in den Kolben fliefsen und fügte sodann noch soviel Schwefelsäure (1 : 4) hinzu (5 ccm) dafs der Inhalt des Kolbens saure Reaktion zeigte. Hierauf wurde in den Kolben Kaliumbikarbonat in konzentrierter Lösung bis zur alkalischen Reaktion oder bis alles freie Jod aufgenommen war, gebracht, das Gemisch zur Vertreibung des Stickoxyds etwa 5 Minuten lang gekocht, abgekühlt

und mit $^1/_{10}$-n Jod in Gegenwart von Stärke titriert. Beim Hineinbringen der verschiedenen Flüssigkeiten in den Kolben war natürlich dafür Sorge getragen, dafs nicht gleichzeitig Luft hineinkam. Die Tabelle I enthält die Versuche, die nach diesem Verfahren mit einer Lösung vom käuflichen Natriumnitrit ausgeführt waren; die Lösung war eingestellt durch Kaliumpermanganat und Oxalsäure in saurer Lösung nach dem Verfahren von KINNICUT und NEF.[1]

Tabelle.

Nr.	Angew. $NaNO_2$ in g	Sauerstoffwert des angew. As_2O_3 in g	Sauerstoffwert des gef. As_2O_3 in g	Fehler bezog. auf Sauerstoff in g	Fehler bezog. auf $NaNO_2$ in g
1	0.0958	0.01200	0.00064	+0.00025	+0.0011
2	0.0958	0.01200	0.00066	+0.00024	+0.0010
3	0.1916	0.03200	0.00965	+0.00017	+0.0007
4	0.1916	0.03200	0.00965	+0.00017	+0.0007
5	0.3832	0.05600	0.01120	+0.00043	+0.0018
6	0.3832	0.05600	0.01118	+0.00045	+0.0019
7	0.6716	0.08000	0.00160	+0.00076	+0.0033
8	0.6716	0.08000	0.00158	+0.00078	+0.0034
9	0.1916	0.03280	0.01003	+0.00062	+0.0027

Der Versuch Nr. 9 ist hinzugefügt, um eine zuerst bei der Untersuchung gefundene Tatsache zu zeigen, nämlich die Notwendigkeit, das Stickoxyd vor der Titration der überschüssigen arsenigen Säure wegzukochen. Der Versuch wurde bis zu diesem Punkte genau wie die Versuche 3 und 4 ausgeführt, sodann aber wurde das Stickoxyd nicht weggekocht, sondern durch die Lösung ein langsamer Luftstrom 15 Minuten lang hindurchgeleitet und dann titriert. Offenbar beeinflufst das Stickoxyd die arsenige Säure, indem es oxydierend wirkt.

Wenn die Schwefelsäure zu der alkalischen Lösung vom Arsenit, Jodid und Nitrit hinzugefügt wird, so wird lokal Jod frei gemacht, dafs aber sogleich von dem alkalischen Arsenit aufgenommen wird, so dafs schliefslich, wenn saure Reaktion erreicht ist, nur eine sehr geringe Menge freien Jods vorhanden ist, einerlei, wieviel Nitrit angewendet wurde. Hierdurch wird die Möglich-

[1] *Am. Chem. Journ.* 5 (1883), 388.

keit eines Jodverlustes durch Verflüchtigung auf ein Minimum reduziert.

Die zwei Verfahren geben etwas voneinander abweichende Resultate, indem nämlich bei der oben beschriebenen Methode wegen der Wirkung des gelösten Sauerstoffs zu hohe Werte erhalten werden, während bei dem Verfahren von Kinnicut und Nef gegenüber der Theorie ein zu kleiner Wert gefunden wird, weil ein — schon durch den Geruch nachweisbarer — Verlust von Stickoxyd stattfindet, sogar dann, wenn eine sehr verdünnte Nitritlösung angesäuert wird.

The Kent Chemical Laboratory of Yale University, New Haven, U. S. A.

Bei der Redaktion eingegangen am 20. Oktober 1903.

Zur Bestimmung der im Meerwasser gelösten Gase.

Von

Ernst Ruppin.[1]

Mit 1 Figur im Text.

Dittmar[2] hatte vorgeschlagen, Stickstoff, Sauerstoff und Kohlensäure im Meerwasser gleichzeitig bei Gegenwart von Salzsäure im Apparat von Jakobsen zu bestimmen. L. Winkler[3] hat diesen Weg für Mineral- und Süſswasser mit Erfolg eingeschlagen, doch ist der Fehler bei seinen Analysen zu groſs in Anbetracht der geringen Mengen der in Meerwasser gelösten Gase. Später wies Pettersson[4] nach, daſs die völlige Austreibung der Kohlensäure im Vakuum nur gelingt, wenn man sie mit einem indifferenten Gase z. B. Wasserstoff ausspült und daſs ein Teil des Sauerstoffs in saurer Lösung sich mit dem Quecksilber verbindet, durch welches das Vakuum erzeugt wurde. Ich glaubte zur gleichzeitigen Bestimmung der 3 Gase den von Knudsen[5] zur Feststellung des Sauerstoff und Stickstoffgehaltes angegebenen Apparat verwenden zu können, wenn ich das Wasser hoch genug erhitzte. Ich habe deshalb in dem Siedegefäſse ein kleines Thermometer mit gewachster chirurgischer Nähseide befestigt. Der von mir benutzte Apparat hatte beistehende Form. (Das haltende Stativ und ein kleines Drahtnetz mit Asbestpapiereinlage zum Schutze des Siedegefäſses sind in der Zeichnung

[1] Auszug aus: Wissensch. Meeresuntersuchungen, herausgegeben v. d. Kommission zur Untersuchung der deutschen Meere in Kiel und der Biologischen Anstalt auf Helgoland. Aus dem Laboratorium für internationale Meeresforschung in Kiel. Hydrographische Abteilung. Neue Folge. Bd. 7.

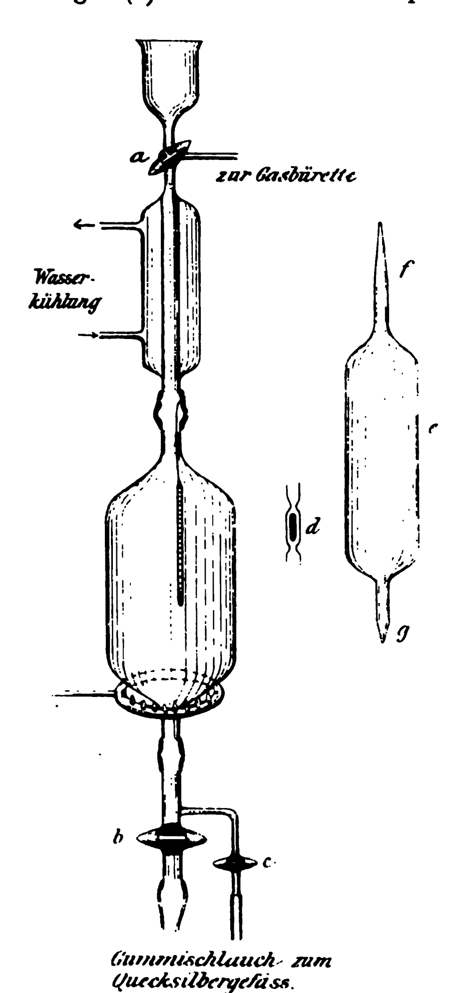
[2] Challenger, *Reports Phys. Chem.* **1**, part. 1, S. 230.

[3] *Zeitschr. analyt. Chem.* **40** (1901), 523.

[4] Scottisch Geographical Magazine 1894, p. 284. 285.

[5] The Danisch Ingolfexpedition, vol. 1.

fortgelassen.) Der Apparat wird wie folgt gehandhabt. Durch Heben des Quecksilbergefäfses füllt man ihn mit Quecksilber bis zum Dreiwegehahn *a*, schliefst den Hahn und senkt das Gefäfs. Durch mehrmaliges (3) Wiederholen der Operation wird der Apparat luftleer gemacht, dann schliefst man *b* und saugt die Wasserprobe bei *c* ein, sie befindet sich in der zirka 300 ccm fassenden Röhre *e*, die vorher schon mit der Spitze *f* luftdicht in den Schlauch *c* eingeführt war. Man bricht die Spitze *f* im Schlauch, die Spitze *g* unter Quecksilber ab. Zunächst wird Sauerstoff und Stickstoff bei niedriger Temperatur ausgekocht und in die Sammelbürette übergedrückt, dann stellt man die Kühlung ab, läfst bei *a* 5 ccm Schwefelsäure eintreten (Spez. Gew. 1.125 = 1 g H_2SO_4 in 5 ccm) und erhitzt auf 100—105°. Die entwickelte Kohlensäure wird auch in die Sammelbürette gedrückt und die Gase wie üblich gemessen und analysiert. Es gelingt leicht die Operation so zu leiten, dafs nur 0.1 ccm Flüssigkeit überdestilliert. Das Siedegefäfs kommt beim Überdrücken mit dem Quecksilber in Berührung und mufs diese Abkühlung vertragen können. Bei der Analyse des Gases hat sich zur Sauerstoffabsorption am besten die HEMPELsche[6] Pipette, gefüllt mit Kupferdrahtnetz und ammoniakalischer Ammoniumkarbonatlösung, bewährt. Für die 5 ccm Schwefelsäure ist eine Korrektion von 0.06 ccm für



[6] HEMPEL, Gasanalytische Methoden.

das Gemenge von Sauerstoff und Stickstoff und von 0.04 ccm für Stickstoff abzuziehen, da sie im Liter 8.11 ccm Stickstoff und 4.39 ccm Sauerstoff enthielt.

Es wurden verschiedene Lösungen untersucht.

a) Na_2CO_3-Lösung in destilliertem Wasser mit einem Gehalt von 50.0 ccm CO_2, im Kg wiedergefunden 49.6 ccm.
b) $NaHCO_3$-Lösung in künstlichem Meerwasser mit einem Gehalt von 93.34 ccm, im Kg wiedergefunden 92.07.
c) Meerwasser 21 $^0/_{00}$ Salzgehalt, gefunden 40.38 ccm CO_2 11.68 ccm N_2, 5.92 ccm O_2; ohne Säure gefunden 11.64 ccm N_2, 5.90 ccm O_2.

Ich habe ferner Kohlensäurebestimmungen mit diesem Apparat unter Wasserstoffentwickelung ausgeführt. Dazu wurde ein Stück Eisendraht in einem Glasröhrchen (*d*) in das Siedegefäfs gebracht. Damit die Wasserstoffentwickelung nicht zu stürmisch wird, mufs man dafür sorgen, dafs das Glasröhrchen im engen Teil des Siedegefäfses bleibt.

Die Resultate waren:

Erhitzt auf 100°.

$NaHCO_3$ in künstlichem Meerwasser	berechnet	93.34	ccm	CO_2	im Kg
	gefunden	93.34	„	CO_2	„ Kg
Dieselbe Lösung erhitzt auf 70—80°	„	92.2	„	CO_2	„ Kg

Meerwasser von 35 $^0/_{00}$ Salzgehalt.

Wasserstoffentwickelung bei	100°	gefunden	49.84	„	CO_2	„ Kg
„ „	70—80°	„	49.05	„	CO_2	„ Kg
ohne Wasserstoffentwickelung	100—105°	„	49.25	„	CO_2	„ Kg

Na_2CO_3-Lösung in destilliertem Wasser		berechnet	50.00	im Kg
Wasserstoffentwickelung bei	100°	gefunden	50.03	„ Kg
„ „	80—90°	„	49.77	„ Kg
„ „	70—80°	„	49.34	„ Kg
„ „	60—70°	„	49.1	„ Kg

Die Ergebnisse sind:

1. Man kann im Kundsenschen Apparat Kohlensäure, Sauerstoff und Stickstoff in einer Probe bestimmen, wenn man auf die letzten

Reste der Kohlensäure verzichten will und dafür eine Korrektion von zirka 1 % addiert.

2. Bei der Bestimmung von Kohlensäure unter Entwickelung einer geringen Menge Wasserstoff ist die Kochtemperatur auf mindestens 90° zu halten, dann erhält man die Kohlensäure quantitativ. In dem hierbei entbundenen Gasgemenge könnte man selbstverständlich auch den Stickstoff bestimmen, ich halte jedoch eine getrennte Bestimmung für expeditiver.

Kiel, Laboratorium für internationale Meeresforschung. Hydrographische Abteilung.

Bei der Redaktion eingegangen am 28. Oktober 1903.

Zerlegung von Monazitendfraktionen in die Komponenten und Darstellung reinen Gadoliniumoxyds.

Von

R. Marc.

Mit 1 Tabelle.

Darstellung von Gadoliniumoxyd.

Das Gadolinium wurde im Jahre 1880 von Marignac im Samarskit entdeckt und Yα benannt. Er schied es aus dem Erdgemisch durch Abtreiben der Nitrate aus und trennte es von dem Samarium, welches er Yβ nannte, durch Fraktionieren mit Kaliumsulfat. Er charakterisierte dieses Oxyd dadurch, dafs es das höchste Atomgewicht hat unter denjenigen Erden, die ihm in ihrem Verhalten zu Kaliumsulfat benachbart sind. Die Untersuchungen von Marignac wurden durch Lecoq de Boisbaudran wiederholt, die Existenz des Yα bestätigt und ihm mit Zustimmung von Marignac der Name Gadolinium gegeben. Crookes untersuchte ein von ihm selbst dargestelltes Gadolinium auf Kathodolumineszenz und stellte ein Spektrum mit drei Linien, einer im Rot und zwei im Orange fest. Er schlofs aus dem spektroskopischen Verhalten auf die Zerlegbarkeit des Gadoliniums in drei Komponenten. Bettendorf stellte durch Anwendung der von ihm modifizierten Kaliumsulfatmethode reines Gadolinium dar und bewies die Einheitlichkeit und Reinheit durch die Konstanz der Atomgewichte und die unveränderte Löslichkeit der einzelnen Fraktionen in gesättigter Kaliumsulfatlösung. In letzter Zeit erhielt Benedicks reines Gadoliniumoxyd durch Kristallisieren der Nitrate und stellte eine grofse Reihe von Salzen desselben dar. Er teilt die von Lecoq Crookes gegenüber vertretene Ansicht, dafs die Kathodolumineszenz des Gadoliniums lediglich durch Verunreinigungen hervorgerufen werde.

Zur Darstellung des Gadoliniumoxyds wurde mir von Herrn Prof. W. Muthmann ein Material zur Verfügung gestellt, welches von Herrn L. Weiss aus den Chromsäureendfraktionen von vielen Kilogramm Monazit hergestellt war. Die Endfraktionen waren wiederum mit Chromsäure verarbeitet worden und daraus wiederum die Endfraktionen genommen. Dieses Verfahren wurde einigemal wiederholt. Die letzten Endfraktionen bildeten mein Material. Dasselbe hatte eind stark gelbe Farbe und zeigte im Absorptionsspektrum die Banden der Erbiumkomponenten, des Samariums und des Neodyms, dagegen auch in stärkster Schicht keine Linien des Praseodyms. Dieses Material wurde nun wie folgt verarbeitet (vergleiche die beigefügte schematische Darstellung des Ganges der Fraktionierung (Tabelle I).

Nach sorgfältiger Reinigung besafs ich im ganzen nur 87 g. Es ist leicht einzusehen, dafs, um aus einer so geringen Menge die einzelnen Komponenten abzuscheiden, eine aufserordentliche Sorgfalt im Arbeiten notwendig war. Ich war auch bald überzeugt, dafs durch die gewöhnliche Art des Fraktionierens das Material binnen kurzem in lauter kleine Portionen zerlegt sein würde, bevor es möglich war, eine definitive Trennung herbeizuführen.

Bevor ich jedoch zu den Einzelheiten des Ganges der Arbeit übergehe, will ich noch die Trennungsmethoden erwähnen, deren ich mich bediente. Es waren die Ammoniak-, die Oxalsäure- und die Kaliumsulfatmethode.

Die Ammoniakmethode.

Das Fraktionieren mit Ammoniak geschah folgendermafsen: Das ganze Material wurde in Portionen zu 30 g geteilt. Je eine solche Portion wurde in Salzsäure gelöst, auf 2 l Wasser verdünnt, genau neutralisiert und aus einem Tropftrichter stark verdünnte Ammoniaklösung zugetröpfelt, während die Flüssigkeit durch einen gläsernen Rührer in ständiger Bewegung gehalten wurde. Die Menge des Ammoniaks wurde so bemessen, dafs sie ungefähr der Hälfte der Oxydmenge entsprach. Die korrespondierenden Fraktionen der einzelnen Portionen wurden wieder zu je 30 g vereinigt und mittels Ammoniak in 2 Teile zerlegt u. s. w. Bei dieser Methode reichert sich das Erbium in den Fällungen die Yttria in den Laugen an.

Die Oxalsäuremethode.

CROOKES[1] bediente sich der Oxalsäure zur Abscheidung des Terbiums. Er liefs zu der stark saueren, kochend heifsen Nitratlösung der Erden so lange Oxalsäure zutropfen, bis eine Trübung entstand, entfernte sodann die Trübung durch Zusatz kochender Salpetersäure und liefs langsam erkalten. Hierbei scheiden sich die Oxalate in grofsen Kristallen aus, die häufig noch Mutterlauge einschliefsen, wodurch eine Trennung naturgemäfs verzögert wird. Um diesen Umstand zu umgehen, verfuhr ich daher folgendermafsen:

Die 10%ige stark sauere Lösung der Nitrate wurde in einem Kölbchen zum Sieden erhitzt und starke siedende Oxalsäure zugegeben, bis eben ein bleibender Niederschlag oder Trübung sich zu bilden begann. Dann wurde das Kölbchen unter heftigem Umschwenken rasch abgekühlt, wobei sich die Oxalate als äufserst feines Kristallpulver abschieden. Das Filtrat von den Oxalaten wurde bis auf das anfängliche Volumen eingeengt und wiederum wie oben behandelt.

Die Kristalle, die ich nach dieser Methode erhielt, waren überaus fein und die Resultate waren besser als nach der Methode von CROOKES, mit der ich gleichfalls Versuche anstellte.

Die Kaliumsulfatmethode.

Die Kaliumsulfatmethode diente hauptsächlich zur Abscheidung des Didyms und Samariums von den übrigen Erden. Sie ist von MOSANDER zuerst angewendet worden. Später untersuchte MARIGNAC[2] die Löslichkeitsverhältnisse der Kaliumsulfatdoppelsalze in gesättigter Kaliumsulfatlösung.

Auch LECOQ DE BOISBAUDRAN[3] und BETTENDORF[4] bedienten sich dieser Trennungsmethode, letzterer in etwas modifizierter Form. Im allgemeinen hielt ich mich an die Angaben BETTENDORFS. Vor allem aber unterschied ich je nach dem Zweck, den ich verfolgte, zwei Methoden:

I. Kam es mir darauf an, eine gröfsere Menge Material in kurzer Zeit in zwei Teile zu teilen, von welchem der eine die Hauptmenge der farblosen Erden, der andere die Hauptmenge des

[1] *Philos. Trans.* **174**, 911.
[2] *Compt. rend.* **90**, 899.
[3] *Compt. rend.* **102**, 398.
[4] *Ann. d. Chem. u. Pharm.* **256**, 160.

Neodyms und Samariums enthielt, so wurde folgendermaſsen verfahren:

Die neutrale, oder nur sehr schwach saure, konzentrierte Lösung der Nitrate wurde in einen 4 l fassenden Kolben gebracht, der mit konzentrierter Kaliumsulfatlösung angefüllt war und dessen Boden mit Kristallen dieses Salzes bedeckt war. Die Flasche wurde bis obenhin voll Kaliumsulfatlösung gefüllt, verschlossen, versiegelt und umgestülpt. Letzteres hat den Zweck, ein Festsetzen des gebildeten Niederschlags am Boden des Gefäſses zu verhindern. Die Abscheidung des Doppelsalzes beginnt sofort. Sobald sich die Flüssigkeit geklärt hat, was 1—2 Stunden in Anspruch nimmt, wird abgesaugt. Bei vier Liter Flüssigkeit gingen jedesmal zirka 10 g Erden in Lösung.

Der Niederschlag wurde aufgeschlossen (wie weiter unten beschrieben wird), in Nitrat verwandelt und daraus wiederum nach dem gleichen Verfahren 10 g in Lösung gebracht. Dieses Verfahren wurde so oft wiederholt, als die in Lösung gehenden Oxyde garnicht, oder nur schwach die Absorptionsstreifen des Neodyms und Samariums zeigten. Man hatte dann das Material in zwei Teile zerlegt, von denen der erste aus der Summe der in Lösung gegangenen Erden, der zweite aus dem ungelöst gebliebenen Teil bestand.

II. Wenn es aber darauf ankam, aus einem Material, welches noch Neodym und Samarium enthielt, die farblosen Erden vollkommen frei von diesen beiden zu erhalten, unbeachtet der geringen Ausbeute und des Zeitverlustes, so wurde folgendermaſsen verfahren:

Je nach der Menge des Materials wurde ein 1—2 Liter fassender Kolben mit konzentrierter Kaliumsulfatlösung nur halb gefüllt. Der Boden wurde mit Kristallen bedeckt, die konzentrierte, neutrale Lösung der Nitrate hineingebracht, die Flasche verschlossen und 2—3 Tage lang mit geringen Unterbrechungen auf einer Schüttelmaschine geschüttelt. Es ging fast die gesamte Erde in den Niederschlag und in Lösung blieben bloſs 1—$^1/_2$ g. Diese waren jedoch stets vollständig frei von Neodym und Samarium, selbst wenn diese in ansehnlicher Menge in dem Ausgangsmaterial enthalten waren. Enthielt das Material keine farblosen Erden, Terbium oder Erbium mehr, so ging überhaupt nichts, oder nur minimale Spuren in Lösung. Die Behandlung konnte so oft wiederholt werden, bis sämtliche Erden der Yttergruppe entfernt waren, doch nahmen dann diese Manipulationen selbst bei geringer Menge von Material Monate in Anspruch.

Über die Behandlung der erhaltenen Lösungen und Fällungen mufs noch folgendes bemerkt werden: Die Lösungen wurden einfach mit Ammoniak versetzt, die ausgefallenen Hydroxyde abfiltriert, gelöst, mit Oxalsäure gefällt und die Oxalate verglüht. Die ausgefallenen Doppelsulfate konnten mit Wasser nicht in Lösung gebracht werden. Bettendorf (l. c.) behandelte sie mit Salzsäure, doch ist eine sehr grofse Menge Säure und stundenlanges Erhitzen notwendig, um alles in Lösung zu bringen. Ich zersetzte deshalb die Doppelsulfate mit Natriumkarbonat.

Zu dem Doppelsalze wurde etwa die gleiche Menge Natriumkarbonat und wenig Wasser gegeben und einige Zeit zum Sieden erhitzt. Hierbei geht das Doppelsulfat vollständig in ein basisches Karbonat über, welches sich im Überschuss des Natriumkarbonats gröfstenteils wieder auflöst. Nun wird Salzsäure zugegeben, bis keine Kohlensäureentwickelung mehr stattfindet; die Erden fallen zuerst wieder als Karbonate aus und gehen dann im Überschuss von Salzsäure wieder in Lösung. Wenn noch ein ungelöster Rückstand zurückbleibt, so wird dieser nochmals mit Soda gekocht, anderenfalls werden sofort mit Ammoniak aus der salzsauren Lösung die Erden ausgefällt, abfiltriert, gelöst, mit Oxalsäure gefällt und die Oxalate verglüht.

Die Gesamtmenge des mir zu Gebote stehenden Materials wurde nach der Methode I mit Kaliumsulfat behandelt, um es in die beiden Gruppen: Yttria, Erbium, Terbium, Gadolinium einerseits und Neodym und Samarium andererseits zu zerlegen. Hierzu bedurfte es im ganzen vier Fraktionen. Die vier Lösungen bildeten zusammen die erste Gruppe und betrugen 45 g Oxyde; der ungelöste Rest bildete die zweite Gruppe und betrug 42 g (vgl. Gabel I der Tab. I).

Die Oxyde der Gruppe 1 zeigten nur noch ganz schwach die Banden des Neodyms und Samariums. Sie wurden durch eine Reihe von Ammoniakfraktionen in zwei Teile zerlegt, von denen der eine im Spektralapparat nicht die geringsten Spuren von Erbium, der andere keine Spur von Neodym und Samarium mehr zeigte. Um einen Verlust am Material zu vermeiden, fraktionierte ich nach folgender Methode.

Die Oxyde wurden durch Ammoniak in zwei gleiche Teile geteilt, eine Fällung und eine Lauge, und sowohl Fällung als Lauge durch Ammoniak gleichfalls in je zwei Hälften. Auf diese Weise erhielt man eine Reihe von vier Gliedern. Die beiden mittelsten

Glieder wurden nun weiter verarbeitet und immer diejenigen Teile, die dem ersten oder vierten Gliede in bezug auf ihr spektralanalytisches Verhalten entsprachen, mit diesen vereinigt. So erhielt man eine Trennung des gesamten Materials in zwei Hälften, die bereits vier Fraktionen auseinanderlagen. Jede dieser beiden Hälften wurde wiederum geteilt. Die äufsersten Glieder lagen jetzt bereits sechs Fraktionen auseinander und die dazwischen liegenden Glieder wurden wiederum so lange verarbeitet, bis ihre Gesamtmenge mit den beiden äufseren vereinigt war. So gelang es, durch eine Reihe von 36 Fraktionen die oben erwähnte Trennung des Materials in zwei gänzlich verschiedene Hälften ohne den geringsten Verlust herbeizuführen. Die grofse Zahl der zu einer solchen Trennung notwendigen Fraktionen erklärt sich leicht, wenn man bedenkt, dafs die Anzahl der Manipulationen, die nötig ist, um die inneren Glieder auf den Reinheitsgrad der äufseren zu bringen, stets gröfser wird, je weiter sich die äufseren voneinander entfernen.

Die Trennung ist durch Gabel 2 der Tab. I. angedeutet, die Anzahl der erforderlichen Manipulationen durch die entsprechende Zahl und einem Sternchen bezeichnet.

Es galt nun vor allen Dingen ausfindig zu machen, in welchem Teil der oben erwähnten Trennung sich das Gadolinium am ehesten befinden würde.

Da das Gadolinium stärker basisch als Erbium ist, so war anzunehmen, dafs es im zweiten Teile der Trennung, der sich im Spektralapparat als frei von Erbium erwies und von weit weniger gelber Farbe war, enthalten sein würde. Dieser Teil wurde daher abermals mit Ammoniak nach dem oben erklärten Schema fraktioniert. Es wurden im ganzen ca. 40 Manipulationen ausgeführt; bei der letzten Fraktionsreihe wurden jedoch die einzelnen Glieder nicht in zwei, sondern in drei Gruppen vereinigt und zwar nach Mafsnahme ihrer Atomgewichte[1]. (Gabel 3, Tab. I).

In die erste Gruppe kommen die Oxyde mit dem Atomgewicht 125—139. Diese waren zu stark mit Ytterérden verunreinigt, um eine Verarbeitung auf Gadolinium lohnend zu machen. Es waren im ganzen 10 g gelbgefärbter Oxyde, die fast frei von Absorptionsbanden waren. In die mittelste Gruppe kamen die Fraktionen

[1] Um Umrechnungen von Äquivalentgewichten auf Atomgewichte zu vermeiden, habe ich auch da, wo es sich um Gemische handelt, den Ausdruck Atomgewicht beibehalten und stets auf die Formel R_2O_3 berechnet.

140—147, zusammen 10 g. Diese Oxyde waren schwächer gelb gefärbt und wiesen die Samariumlinien deutlich, die Neodymlinien schwach auf. Die dritte Portion zeigte die Neodymbanden sehr stark und daneben schwach die Samariumbanden. Es waren im ganzen 5 g Oxyde von graublauer Farbe, wie sie dem Neodymoxyd eigentümlich ist.

Das hohe Atomgewicht der zweiten Gruppe liefs auf einen hohen Gehalt an Gadolinium schliefsen, da dasselbe jedenfalls nicht von der verhältnismäfsig immerhin geringen Menge Samarium herrühren konnte. Das Gadolinium war also in dieser Gruppe einerseits durch Yttria, andrerseits durch Samarium und Neodym in geringen Mengen verunreinigt. Dafs es nicht leicht sein könnte, aus 10 g eines solchen Gemisches die eine Komponente rein darzustellen, war im voraus ersichtlich. Die Angaben von Marignac[1], dafs Yttria in weniger als 100, Gadolinium in ca. 200 Teilen Kaliumsulfat löslich sei, während Samarium erst in 400 und Neodym so gut wie unlöslich ist, veranlafsten mich, die Trennung mit Kaliumsulfat auszuführen und zwar nach der unter II angegebenen Form.

Die konzentrierte neutrale Lösung der Nitrate wurde jedesmal mit 500 ccm konzentrierter Kaliumsulfatlösung drei Tage lang heftig geschüttelt, wobei der Reihe nach in Lösung gingen:

I	0.46 g	Oxyd —	Atomgewicht für	R_2O_3	117.8	frei von Neodym und Samarium.
II	0.474 „	Oxyd —	„ „	R_2O_3	121.15	
III	0.624 „	Oxyd —	„ „	R_2O_3	142.7	
IV	0.472 „	Oxyd —	„ „	R_2O_3	150.8	
V	0.45 „	Oxyd —	„ „	R_2O_3	153.7	
VI	0.44 „	Oxyd —	„ „	R_2O_3	154.78	

Die vorstehenden Zahlen zeigen, dafs die Löslichkeit des Gadoliniums in gesättigter Kaliumsulfatlösung bedeutend geringer ist (etwa $^1/_{10}$) als von Marignac (l. c.) angegeben wird. Der Grund hierfür liegt darin, dafs sich beim ruhigen Stehen stark übersättigte Lösungen bilden. Genauere Untersuchungen hierüber hoffe ich demnächst mitteilen zu können.

Die sämtlichen Oxyde dieser Reihe waren vollkommen frei von Absorptionsspektren. Die ersten Glieder waren stark gelb gefärbt, die letzten nur noch sehr schwach. Das letzte Glied, mit dem

[1] *Compt. rend.* **90**, 899.

Atomgewicht 154.78, kam dem Gadolinium am nächsten, für welches die Angaben der verschiedenen Autoren folgende sind: Marignac 156.75, Lecoq de Boisbaudran 155.9, Cleve 155, Bettendorf 156.33, Benedicks 156.38. Unzweifelhaft war mein Präparat noch durch geringe Mengen von Yttria verunreinigt.

Der Rest, der mit Kaliumsulfatlösung nicht in Lösung gegangen war (7 g), wurde nochmals einer Behandlung mit demselben unterworfen. Es war aber nicht möglich, daraus noch weiter samariumfreies Material in Lösung zu bringen. Es gelang mir jedoch, durch einmalige Anwendung der Kaliumsulfatmethode I die geringen Mengen von Neodym vollständig und den gröfsten Teil des Samariums daraus zu entfernen. Aus dem so dargestellten, schwach samariumhaltigen Material (3 g) konnte ich durch eine lange Reihe äufserst sorgfältig ausgeführter Ammoniaktrennungen schliefslich $^1/_2$ g samariumfreien Oxyds erhalten und dessen Atomgewicht bestimmen. Die Bestimmungen ergaben:

I	0.2201 g Oxyd gaben	
	0.3666 g Sulfat	
Differenz	0.1465 g, daraus Atomgewicht	**156.3**
II	0.2444 g Oxyd gaben	
	0.4070 g Sulfat	
Differenz	0.1626 g, daraus Atomgewicht	**156.35.**

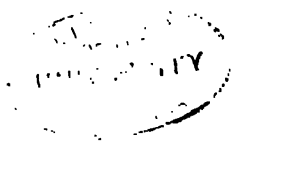
Diese beiden Zahlen stimmen mit den von Bettendorf und Benedicks angegebenen Werten 156.33 und 156.38 genügend überein.

Das Gadoliniumoxyd ist nach heftigem Glühen nur noch sehr schwach gelblich. Ob dieser Stich ins Gelbliche dem Gadoliniumoxyd eigentümlich ist, oder der Beimengung von Spuren einer gefärbten Erde zu verdanken ist, darüber kann man schwerlich eine Entscheidung treffen. Tatsache aber ist, dafs ein Gadolinium, welches diesen Stich nicht gezeigt hätte, bisher noch nicht erhalten wurde. Im Wasserstoffstrom verschwindet die Färbung.

Die Salze und Salzlösungen des Gadoliniums sind farblos. Die Lösungen zeigen kein Absorptionsspektrum. Unter dem Einflusse der Kathodenstrahlen leuchtet reines Gadoliniumoxyd oder Sulfat nicht und zeigt kein Kathodoluminescenzspektrum.[1]

---

[1] Vergl. Baur und Marc, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **34**, 2460—66.



blieben ungelöst
42 g
Färbung schwach gelb
Spektrum sehr stark Nd stark Sm

wurde nach Methode I 2 mal mit Kaliumsulfat behandelt
g
2. Lösung
blieb ungelöst

k r. wenig
d u. Sm
rlegt

9)
Lauge
13 g
mehr Nd
merklich Sm

Fällu
10 g
Färb. tief
ockerbraun
Atomgew. 1
wurde mit Oxals.

10 gr
Färbl. gelbl.
Spektr.
viel Sm, Nd

10)
3) zerlegt mit NH_3
15*

Färbung wenig
λ 454—44
abnehmen
λ 464—461 f
1. Fällung 2 g
2. Fällu 3½ g
Atomgew. 161.2
tief o

Fällung
6 g
k an Sm
w. an Nd

Lauge
4 g
stärker an Nd
sehr stark an Sm

13 g
Färbung blaugrau
Spektrum Nd sehr stark Sm wenig

14) zerlegt mit NH_3
35*

Fällung
4 g
sehr stark an Nd
stark an Sm
frei von farbl. Erden

Lauge
9 g
Nd fast rein
mit ganz wenig Sm
frei von farbl. Erden
Färbung graublau.

Marc, Z

Atomgewicht 154.78, kam dem Gadolinium am nächsten, für welches die Angaben der verschiedenen Autoren folgende sind: MARIGNAC 156.75, LECOQ DE BOISBAUDRAN 155.9, CLEVE 155, BETTENDORF 156.33, BENEDICKS 156.38. Unzweifelhaft war mein Präparat noch durch geringe Mengen von Yttria verunreinigt.

Der Rest, der mit Kaliumsulfatlösung nicht in Lösung gegangen war (7 g), wurde nochmals einer Behandlung mit demselhen unterworfen. Es war aber nicht möglich, daraus noch weiter samariumfreies Material in Lösung zu bringen. Es gelang mir jedoch, durch einmalige Anwendung der Kaliumsulfatmethode I die geringen Mengen von Neodym vollständig und den gröfsten Teil des Samariums daraus zu entfernen. Aus dem so dargestellten, schwach samariumhaltigen Material (3 g) konnte ich durch eine lange Reihe äufserst sorgfältig ausgeführter Ammoniaktrennungen schliefslich $^{1}/_{2}$ g samariumfreien Oxyds erhalten und dessen Atomgewicht bestimmen. Die Bestimmungen ergaben:

I	0.2201 g Oxyd gaben	
	0.3666 g Sulfat	
Differenz	0.1465 g, daraus Atomgewicht	**156.3**
II	0.2444 g Oxyd gaben	
	0.4070 g Sulfat	
Differenz	0.1626 g, daraus Atomgewicht	**156.35.**

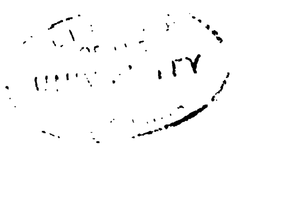
Diese beiden Zahlen stimmen mit den von BETTENDORF und BENEDICKS angegebenen Werten 156.33 und 156.38 genügend überein.

Das Gadoliniumoxyd ist nach heftigem Glühen nur noch sehr schwach gelblich. Ob dieser Stich ins Gelbliche dem Gadoliniumoxyd eigentümlich ist, oder der Beimengung von Spuren einer gefärbten Erde zu verdanken ist, darüber kann man schwerlich eine Entscheidung treffen. Tatsache aber ist, dafs ein Gadolinium, welches diesen Stich nicht gezeigt hätte, bisher noch nicht erhalten wurde. Im Wasserstoffstrom verschwindet die Färbung.

Die Salze und Salzlösungen des Gadoliniums sind farblos. Die Lösungen zeigen kein Absorptionsspektrum. Unter dem Einflusse der Kathodenstrahlen leuchtet reines Gadoliniumoxyd oder Sulfat nicht und zeigt kein Kathodoluminescenzspektrum.[1]

---

[1] Vergl. BAUR und MARC, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **34**, 2460—66.



blieben ungelöst
42 g
Färbung schwach gelb
Spektrum sehr stark Nd stark Sm

wurde nach Methode I 2 mal mit Kaliumsulfat behandelt
g
2. Lösung
blieb ungelöst

k r. wenig
d u. Sm
rlegt

Lauge
13 g
mehr Nd
merklich Sm

9)
Fäll
10
Färb. tief ockerbraun
Atomgew.
wurde mit Oxals.

10 gr
Färbl. gelbl.
Spektr. viel Sm, Nd

3) zerlegt mit NH_3
15*

10)
Färbung wenig
λ 454—44
abnehmen
λ 464—461
1. Fällung 2 g
2. Fällu 3½ g
Atomgew. 161.2
tief o

Fällung
6 g
k an Sm
w. an Nd

Lauge
4 g
stärker an Nd
sehr stark an Sm

13 g
Färbung blaugrau
Spektrum Nd sehr stark Sm wenig

14) zerlegt mit NH_3
35*

Fällung
4 g
sehr stark an Nd
stark an Sm
frei von farbl. Erden

Lauge
9 g
Nd fast rein
mit ganz wenig Sm
frei von farbl. Erden
Färbung graublau.

Marc, Z



Die Einheitlichkeit des Gadoliniums wird wohl kaum mehr bezweifelt. Wenn Gadolinium ein Gemenge wäre, so müfsten uns Erden mit mehr als 156 Atomgewicht in der Nachbarschaft desselben bekannt sein. Dies ist aber nicht der Fall, sondern das Atomgewicht 156 des Gadoliniumoxyds ist, wie bereits MARIGNAC bemerkt, das höchste unter den ihm benachbart stehenden Erden.

Die Atomgewichtsbestimmungen wurden nach der Methode von KRÜSS[1] durch Überführung der Oxyde in Sulfat ausgeführt. Die Oxyde wurden vor der Bestimmung sorgfältig gereinigt.

Die Hauptverunreinigungen bestanden in Platin, Eisen, Kalk, Aluminium. Die Oxyde wurden daher in Säure gelöst. Der Überschufs der letzteren mit Ammoniak abgestumpft und 6 Stunden lang Schwefelwasserstoff eingeleitet. Nach dem Abfiltrieren und Einengen der Lösung wurde mit Ammoniak bei Gegenwart von Chlorammonium gefällt, abfiltriert, gewaschen, gelöst, ein zweites mal mit Ammoniak gefällt, nochmals ordentlich ausgewaschen, wieder gelöst und schliefslich aus nicht zu saurer Lösung mit reinster Oxalsäure gefällt und das gut ausgewaschene Oxalat verglüht. Diese Manipulationen genügten nicht immer, um die letzten Spuren von Eisen zu entfernen. Wenn daher die Lösung der Oxyde noch Eisenreaktion zeigte, so wurde die salzsaure Lösung durch Einengen zum Kristallisieren gebracht. Hierbei bleibt das Eisen noch in Lösung, wenn sämtliche Erde auskristallisiert ist.

Je 02.—0.4 g der gereinigten Oxyde wurde nun in einem Porzellantiegel bis zur Gewichtskonstanz erhitzt, um der Abwesenheit von Kohlensäure oder Feuchtigkeit gewifs zu sein. Diese Oxyde wurden mit gröfster Vorsicht mit ein paar Tropfen Wasser angefeuchtet und dann soviel verdünnte Salzsäure zugegeben, als zum Lösen erforderlich war. Hierauf wird auf einer ca. 5 mm dicken Eisenplatte über kleiner Flamme erhitzt, bis vollständige Lösung eingetreten ist. Man gibt dann aus einer kleinen Pipette vorsichtig 1—2 ccm verdünnte Schwefelsäure zu und läfst auf der Eisenplatte über ganz kleiner Flamme bis zur Kristallisation der Sulfate abrauchen. Ist dieses geschehen, so verstärkt man die Flamme. Wenn keine Schwefelsäuredämpfe mehr auftreten, bringt man die Flamme schliefslich bis dicht unter die Eisenplatte. Nach einiger Zeit bringt man den Tiegel auf ein Tondreieck und erhitzt über freier, zuerst kleiner Flamme, die allmählich immer gröfser gemacht wird, ohne jedoch näher als

[1] *Z. anorg. Chem.* 3, 44—59.

2—3 cm an den Tiegelboden herangebracht zu werden. Ein 4- bis 6stündiges Erhitzen war meist genügend und ergab die zweite Wägung fast immer Konstanz.

Samarium.

Zur Darstellung von Samarium hatte ich die Wahl zwischen den stark samariumhaltigen Neodympräparaten der rechten Hälfte der Tab. I (von Gabel 11 abwärts) oder den zwar weniger samariumreichen, dafür aber gänzlich neodymfreien mittleren Präparaten Gabel 3) Ich entschied mich für die letzteren, da die Schwierigkeiten der Trennung des Samariums vom Neodym weit gröfser sind als die vom Erbium, und es mir gerade darauf ankam, ein vollständig neodymfreies Präparat darzustellen.

Das zur Verarbeitung auf Samarium gelangende Material bestand, wie aus der Tabelle ersichtlich, aus nur 10 g vom Atomgewicht 125—139. Dieses Material war freilich noch stark gelb; sein Spektrum wies neben deutlichen Mengen von Samarium noch geringe Mengen von Erbium, dagegen kein Neodym auf. Die Trennung des Samariums vom Erbium geht verhältnifsmäfsig leicht von statten.

Zur Trennung wurde Ammoniak benutzt und zwar verfuhr ich so, dafs ich stets nur so viel Ammoniak zutropfen liefs, als einem Gramm Oxyd entsprach. Bereits nach den drei ersten Fraktionen erschien die übrigbleibende Lauge vollkommen erbiumfrei. Der Sicherheit wegen wurden noch weitere zwei Fraktionen ausgeführt und die übrigbleibenden, vollkommen erbiumfreien 5 g in dem Sinne mit Ammoniak verarbeitet, dafs immer diejenigen Oxyde, die das Samariumspektrum am stärksten zeigten, vereinigt und weiter fraktioniert wurden. Nach einer ziemlich langen Reihe von Fraktionen behielt ich schliefslich, als am stärksten samariumhaltig, 0.2 g eines gelblichen Präparates, welches vollkommen frei von Absorptionsbanden fremder Erden war, übrig.

Es war von Interesse, ob dieses Samariumoxyd mit Kalk oder Yttria verdünnt ähnlich wie die drei anderen Erden mit Absorptionsbanden ein Kathodolumineszenzspektrum geben würde. Dies war aber nicht der Fall.

Das für das Neodym und Erbium charakteristische Kathoden-Spektrum war allerdings schwach zu sehen und es gilt hier dasselbe, wie für die Yttria, dafs eine vollständige Eliminierung dieses Spektrums wegen der Empfindlichkeit der Methode schwerlich im Bereich der Möglichkeit steht.

Das Absorptionsspektrum meines Samariumpräparates zeigte die beiden folgenden Banden (vgl. Spektralt. 2)

λ 487—475 und λ 467—462,

während LECOQ DE BOISBAUDRAN[1]) für die Mitten der Samariumbanden angibt

λ 480 λ 463 λ 417 λ 400.75

Die beiden letzteren konnte ich nicht beobachten.

Aus dem Material der rechten Seite der Tabelle konnte ich durch wiederholtes Fraktionieren mit Ammoniak gleichfalls sehr stark samariumhaltige Präparate feststellen (Gabel 13) doch hielten dieselben die letzten Reste von Neodym mit aufserordentlicher Energie fest.

Auch gelang es mir, aus den äufsersten Fraktionen 9 g fast völlig reinen Neodyms darzustellen, welches nur noch durch sehr geringe Mengen von Samarium verunreinigt war.

Sehr interessant ist die linke Seite der Tabelle. Hier wurden durch abwechselndes Fraktionieren mit Oxalsäure und Ammoniak zuerst Erbium, dann Homium (λ 454—449) abgeschieden und zuletzt die ockerbraunen Terbiumpräparate (Gabel 10) erhalten mit der wahrscheinlich dem Terbium eigentümlichen Bande λ 464—461, über die ich bereits vor längerer Zeit gesondert berichtet habe.[1]

Die vorstehende Arbeit ist ein nicht veröffentlichter Teil einer gröfseren, die ich vor zwei Jahren im Laboratorium des Herrn Prof. W. MUTHMANN in der technischen Hochschule in München ausgeführt habe. Der hauptsächlichste Zweck derselben ist, auf die Brauchbarkeit und Anwendung von einzelnen Trennungsmethoden auf dem Gebiet der seltenen Erden aufmerksam zu machen, die gestatteten, auch aus einer relativ sehr geringen Menge von Material einzelne Komponenten in reinem Zustande abzuscheiden (Neodym, Samarium, Gadolinium) und andere so anzureichern, dafs es möglich war, über ihre Natur Beobachtungen anzustellen (Terbium).

[1] *Ber. deutsch. chem. Ges.* **35**, 2382.

Berlin, I. Chem. Institut der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 23. Oktober 1903.

Über die Verbindung von Aluminiumbromid mit Brom, Äthylbromid und Schwefelkohlenstoff.

Von

W. Plotnikow.

In meiner Abhandlung „Über die Verbindungen von Aluminiumbromid mit Brom und Schwefelkohlenstoff"[1] habe ich darauf aufmerksam gemacht, dafs beim Lösen der genannten Verbindungen in $C_2H_5Br.C_2H_4Br_2$ und $CHBr_3$ die Bromüre in Reaktion eintreten und neue kristallisierte Körper sich aus der Lösung ausscheiden. Jetzt kann ich eins dieser kristallinischen Produkte beschreiben.

Zur gesättigten Lösung von Aluminiumbromid wurde eine Lösung von Brom in Schwefelkohlenstoff tropfenweise und unter Abkühlung hinzugesetzt; wenn die Menge des in Reaktion eingeführten Broms ein Drittel des Gewichts des Aluminiumbromids nicht übertrifft, scheidet sich ein dunkelrotes, schweres Öl aus, das, wie in der oben angeführten Arbeit gezeigt worden war, ein Gemisch von Schwefelkohlenstoff mit der komplexen Verbindung $Al_2Br_6CS_2Br_4$ darstellt. Nachdem die obere Schwefelkohlenstoffschicht abgegossen ist, fügt man zu dem zurückgebliebenen Öl vorsichtig eine solche Menge von Äthylbromid hinzu, dafs ein Gewichtsteil des Äthylbromids vier Teilen Öl entspreche.

Beim Zugeben der ersten Portionen von Äthylbromid erhält man die rote homogene Flüssigkeit, welche sofort dunkel wird; bei weiterem Zufügen des Bromids erwärmt sich die Flüssigkeit bis zum Sieden; kühlt man den Kolben, worin die Reaktion stattfindet, mit Eis, so hört das Sieden auf. Nach ungefähr zwei Minuten von Beginn der Reaktion ab, scheiden sich einige Kristalle auf dem Boden des mit Eis abgekühlten Kolbens aus.

---

[1] *Z. anorg. Chem.* 31 (1902), 127.

Die Menge von Kristallen wächst allmählich und nach 10 bis 15 Minuten verwandelt sich die ganze Flüssigkeit in eine dicke rotgelbe kristallische Masse; nach Waschen mit Äthylbromid nehmen die Kristalle eine hellgelbe Farbe an. Hat man einen Überschuſs von Äthylbromid im Vergleich mit der oben angeführten Menge eingeführt, so scheiden sich die Kristalle bedeutend langsamer aus und der gröſsere Teil der Lösung bleibt flüssig.

Dieselbe kristallinische Substanz kann man auch nach einer anderen, noch bequemeren Methode erhalten. Zur gesättigten Lösung von Aluminiumbromid in Schwefelkohlenstoff fügt man eine Lösung von Brom in Äthylbromid hinzu. Die Bestandteile werden den Verhältnissen der Formeln $AlBr_3$, Br_2 und C_2H_5Br entsprechend angewendet. Bei Zusatz der ersten Portionen der Bromlösung erhält man ein leichtbewegliches dunkelrotes Öl; bei weiterem Zusatz der Bromlösung tritt Erwärmung auf, die sehr bedeutend wird, wenn man eine groſse Menge der Bromlösung auf einmal zugefügt hat; die Reaktion verläuft ruhig, wenn die Stoffe allmählich, unter Abkühlung des Kolbens mit Eiswasser gemischt werden. Schon beim Mischen der Lösungen scheiden sich aus der öligen Schicht die Kristalle aus; Abkühlung und Schütteln beschleunigt ihre Ausscheidung. Allmählich erstarrt der ganze Kolbeninhalt zu einer dicken kristallinischen Masse, nur bei einigen Versuchen blieb eine dünne obere Schwefelkohlenstoffschicht flüssig übrig. Je besser der Kolben abgekühlt wird, desto schneller erstarrt die Flüssigkeit.

Um die zerlegende Wirkung der Luftfeuchtigkeit zu vermeiden, wurde Darstellung und Reinigung des Stoffes in demselben Saugkolben ausgeführt, wie in meiner früheren Abhandlung beschrieben. Nach dem Waschen mit Äthylbromid und nach dem Verdunsten seines Überschusses im Vakuum erhält man die Komplexverbindung als trockenes gelbes kristallisches Pulver. Das Reinigen der Kristalle hat einen unvermeidlichen Verlust an dem Präparate zur Folge wegen der bedeutenden Löslichkeit der Komplexverbindung in Äthylbromid: bei der Bestimmung der Löslichkeit nach der Methode von Alexejeff (im zugeschmolzenen Röhrchen) zeigte es sich, daſs bei ungefähr 36° Äthylbromid fast ein gleiches Gewicht von Kristallen lösen kann. Bei langsamer Kristallisation kann man den Stoff in groſsen prismatischen rötlichen Kristallen gewinnen. Es ist möglich, die Kristallisation aus Äthylbromid für die Reinigung der Substanz zu benutzen, allein man muſs dabei in Betracht ziehen, daſs die Lösungen sowohl bei Erwärmen, als auch beim Übergieſsen aus

einem Gefäfse in das andere sich zersetzen. Kristalle sind auch in trockenem Äther löslich; durch Benzol werden sie hingegen in ein Öl verwandelt.

Bei Erwärmung in einer zugeschmolzenen Kapillare schmelzen die Kristalle bei 69—71° zu einer rosaroten Flüssigkeit, wahrscheinlich unter Zersetzung, da die Kristalle schon bei niederer Temperatur rötlich gefärbt werden.

Analysen:[1]

I. 0.6868 g Substanz wurde durch Wasser zersetzt: es wurden 0.0630 g Al_2O_3 erhalten.
II. 0.8834 g Substanz wurden durch Wasser zersetzt: es wurden 0.0796 g Al_2O_3 erhalten.

Nach der Methode von Carius:

III. 0.5544 g Substanz gaben 1.0176 g AgBr.
IV. 0.8215 g Substanz gaben 1.5173 g AgBr.
V. 0.5933 g Substanz gaben 0.4253 g $BaSO_4$.
VI. 0.3818 g Substanz gaben 0.2851 g $BaSO_4$.
VII. Bei Verbrennung mit platiniertem Asbest nach der Methode von Zulkowski gaben 0.2801 g Substanz 0.5149 g AgBr.
VIII. Bei Verbrennung mit $PbCrO_4$ gaben 0.5993 g Substanz 0.0492 g Wasser und 0.1267 g CO_2.

Oder, auf 100 Teile umgerechnet:

	Gefunden:	Ber. nach der Formel: $AlBr_6.C_3S_2H_5$:
Al	4.85 4.77	4.43
Br	78.11 78.23 78.59	78.39
S	9.84 10.26	10.48
C	5.77	5.88
H	0.92	0.82

Die Analysen beweisen, dafs die Zusammensetzung der Komplexverbindung der Formel $AlBr_6C_3S_2H_5$(= $AlBr_3.Br_2.C_2H_5Br.CS_2$) entspricht. Die Bildung dieser Verbindung nach den zwei oben beschriebenen Reaktionen ist auf folgende Weise zu erklären:

(1. Methode):

$$Al_2Br_6CS_2Br_4 + 2C_2H_5Br + CS_2 = 2[AlBr_3.Br_2.C_2H_5Br.CS_2).$$

(2. Methode):

$$AlBr_3 + Br_2 + C_2H_5Br + CS_2 = [AlBr_3.Br_2.C_2H_5Br.CS_2].$$

[1] Zur vollständigen Verbrennung des Schwefels nach der Methode von Carius ist ein langes (etwa 12 stündiges) Erwärmen bis auf 300° erforderlich.

Beide Darstellungsmethoden geben fast theoretische Ausbeuten, wie schon daraus zu schliefsen ist, dafs das Gemisch der in die Reaktion eingeführten Lösungen sich fast vollständig in kristallinische komplexe Verbindung verwandelt und keine anderen Reaktionsprodukte bemerkt wurden. Die Rotfärbung der rohen Substanz wird wahrscheinlich durch Erwärmen während der Reaktion oder durch geringen Überschufs von Brom verursacht; je vorsichtiger man die Reaktion führt, desto gelber sind die ausgeschiedenen Kristalle. Da bei der ersten Darstellungsmethode keine reine Substanz $Al_2Br_6CS_2Br_4$, aber das rohe Produkt (das mit Schwefelkohlenstoff getränkte Öl) genommen wird, so ist die Menge von $Al_2Br_6CSBr_4$ theoretisch, nach der Menge von Brom,[1] welches zur Lösung von $AlBr_3$ für die Darstellung der Verbindung $Al_2Br_6CS_2Br_4$ zugegeben war, zu berechnen.

Läfst man Äthylbromid auf reine, von CS_2 befreite Substanz $Al_2Br_6CS_2Br_4$ einwirken, so erhält man eine Lösung, aus welcher die Kristalle von $AlBr_3Br_2C_2H_5BrCS_2$ sich auch ausscheiden, aber die Ausbeute ist schlecht; durch Zufügen von CS_2 wird die Menge von Kristallen bedeutend vergröfsert. Daraus kann man schliefsen, dafs die Anwesenheit von CS_2 für die Vollständigkeit der Reaktion notwendig ist, was mit der oben angeführten Gleichung in vollkommenen Einklang steht. Bei der zweiten Darstellungsmethode für die vollständige Verwandlung der Lösung in eine kristallinische Masse sollen die Mengen von Aluminiumbromid, Brom und Äthylbromid der Formel $AlBr_3Br_2C_2H_5BrCS_2$ entsprechen, andernfalls bleibt der gröfsere Teil der Lösung flüfsig. Die Menge von CS_2 wird durch die Bedingung bestimmt, dafs die Lösung von $AlBr_3$ gesättigt sei. Durch die Löslichkeitsbestimmung nach der Methode von Alexejeff ist es erwiesen, dafs bei ungefähr 34° 0.9378 g von $AlBr_3$ in 0.3383 g CS_2 gelöst werden, oder einem Teile von $AlBr_3$ 0.36 Teile von CS_2 entsprechen, während nach der oben angeführten Formel die Mengen von $AlBr_3$ und CS_2 wie 1 : 0.28 sich verhalten. Diese Zahlen zeigen, dafs mit der gesättigten Lösung von $AlBr_3$ ein Überschufs von CS_2 eingeführt wird, welcher teils durch den fest werdenden Stoff absorbiert wird, teils als eine dünne Schicht über der kristallisierten Masse bleibt. Durch den absorbierten Schwefelkohlenstoff wird die Ausbeute des rohen kristallischen Produktes beeinflufst: so wurden z. B. aus 68 g $AlBr_3$ 166 g der ungewaschenen Kristalle erhalten, während nach der Formel 161 g

[1] l. c. S. 129—130.

gefordert werden; aus 11 g $AlBr_3$ wurden 24 g des rohen Stoffes, anstatt der theoretisch berechneten 23 g gewonnen.

Die oben beschriebene Verbindung ist sehr hygroskopisch und schon die geringste Menge Feuchtigkeit bedingt die Zersetzung derselben. Die Kristalle werden dabei rot und verwandeln sich allmählich in ein Öl. Aber im Vergleich mit den anderen von mir untersuchten komplexen Verbindungen $AlBr_3Br_4CS_2$ und $Al_2Br_6Br_4CS_2$ und noch mehr mit dem reinen Aluminiumbromid ist die Verbindung $AlBr_3Br_2C_2H_5BrCS_2$ gegenüber der zersetzenden Wirkung des Wassers merklich beständiger. Nach meinen Untersuchungen[1] ist die Reaktion mit Wasser durch folgende Gleichung darzustellen:

$$2\,[AlBr_3C_2H_5BrBr_2CS_2] + aq = 2\,AlBr_3.aq + CBr_2\langle{}^{SC_2H_5}_{SC_2H_5} + CS_2Br_4$$

Nach Trennung und Reinigung der Produkte der Reaktion erhält man die schönen orangeroten Kristalle von Dibromdithiokohlensäurediäthylester $CBr_2\langle{}^{SC_2H_5}_{SC_2H_5}$ und die zum ersten Mal von Hell und Urech beschriebene ölige Substanz CS_2Br_4, welche sehr leicht in kristallisiertes Karbotrithiohexabromid verwandelt wird. Über diese „organische" Stoffe werde ich bald eingehender berichten.

Gegenüber der zersetzenden Wirkung des Wassers verhalten sich die komplexen Verbindungen von $AlBr_3$ als ob sie Salze einer „stärkeren" Base als Aluminiumhydroxyd wären; zu demselben Schlusse führen die Bestimmungen der elektrischen Leitfähigkeit in Äthylbromid[2] und Brom[3] als Lösungsmitteln. In Äthylbromidlösung leitet die Komplexverbindung $AlBr_3Br_2C_2H_5BrCS_2$ den Strom bedeutend besser, als reines $AlBr_3$; die konzentrierten Bromlösungen der Komplexverbindung sind gute Leiter, während das reine Aluminiumbromid in Brom als Lösungsmittel den elektrischen Strom nicht leitet. Ein ähnliches Verhalten zeigen viele andere komplexe Verbindungen, deren Struktur nach dem gegenwärtigen Stande unserer Kenntnisse dieser, nur so wenig untersuchten Stoffe, am besten durch die elektrochemischen Hypothesen von Werner, Abegg und Bodländer zu erklären ist. Obgleich die Entscheidung der Frage

[1] *Journ. russ. chem. Ges.* 34 (1902), 702.
[2] *Journ. russ. chem. Ges.* 34 (1902), 466.
[3] *Journ. russ. phys.-chem. Ges.* 35 (1903), 794.

über die Konstitution der hier beschriebenen Verbindungen bis zur Beendigung der von mir unternommenen Untersuchungen vorzubehalten ist, ist es doch schon jetzt deutlich genug, dafs die merkwürdigen Eigenschaften der letzteren Verbindungen durch die Bildung von komplexen Ionen verursacht werden. Konstruiert man die Konzentrationskette von der Anordnung: Aluminium, Äthylbromidlösung von $AlBr_3$, Äthylbromidlösung von $AlBr_3Br_2C_2H_5BrCS_2$, Aluminium, so fliefst der Strom in dem Element (nicht im äufseren Stromkreis) von der Lösung von $AlBr_3Br_2C_2H_5BrCS_2$ nach der Lösung von $AlBr_3$. Insoweit als die NERNSTschen Konzeptionen von Konzentrationsketten für nichtwässerige Lösungen anwendbar sind und qualitative Versuche für Konstitutionsbestimmungen dienen können, zeigt der oben angeführte Versuch, das die Lösung der Komplexverbindung komplexe Ionen von Aluminium enthält. Schreibt man den komplexen Verbindungen die einfachsten, empirischen Formeln $AlBr_7CS_2$ und $AlBr_5C_2H_5BrCS_2$ zu, so kann man ihre elektrolytische Dissoziation durch die folgenden Gleichungen erklären:

$$AlBr_7CS_2 = [Al.Br_4.CS_2]^{\cdots} + 3\,Br'$$
$$AlBr_5C_2H_5BrCS_2 = Al[Br_2.C_2H_5Br.CS_2]^{\cdots} + 3\,Br'.$$

Nimmt man für die letztere Verbindung die doppelte Formel, was im besseren Einklange mit dem chemischen Verhalten steht, so erhält man die Gleichung:

$$Al_2Br_6.2\,C_2H_5Br.2\,CS_2Br_4 = [Al.AlBr_3.2\,C_2H_5Br.Br_4.2\,CS_2]^{\cdots} + 3\,Br'.$$

Kiew, Chem. Laboratorium des Polytechnikums.

Bei der Redaktion eingegangen am 26. November 1903.

Über das Gleichgewicht
$Mg(OH)_2 + 2NH_4Cl \rightleftarrows MgCl_2 + 2NH_4OH$.

Von

W. Herz und G. Muhs.

Vor geraumer Zeit hat Lovén[1] darauf hingewiesen, dafs die bekannte Tatsache, dafs Magnesiumsalze bei Gegenwart von Ammoniumsalzen durch Ammoniak nicht gefällt werden, ohne Zuhilfenahme komplexer Verbindungen als Folge des Massenwirkungsgesetzes erscheint. Seine Versuche, bei denen Magnesiumsalzlösungen und Ammoniak in wechselnden Konzentrationen zusammengebracht wurden, lieferten eine befriedigende Übereinstimmung für die dem Gleichgewicht

$$MgSO_4 + 2NH_4OH \rightleftarrows Mg(OH)_2 + (NH_4)_2SO_4$$

entsprechenden Konstanten. Einige Jahre nachher hat der eine von uns (W. Herz[2]) in einigen Mitteilungen über die entsprechenden Gleichgewichte bei Mangan-, Zink- und Kadmiumsalzen berichtet; während aber Lovén das Gleichgewicht nur von der einen Seite zu erreichen versucht hatte, hatte W. Herz das Gleichgewicht sowohl durch Zusatz von Ammoniak zu den Metallsalzen als auch durch Umsetzung der Metallhydroxyde mit Ammoniumsalzen hergestellt. Dabei ergab sich das merkwürdige Resultat, dafs bei der Versuchsanordnung analog den Lovénschen Versuchen die einfache Geltung des Massenwirkungsgesetzes deutlich war, während bei der umgekehrten Versuchsanordnung eine empirische Konstante den Tatsachen besser Rechnung zu tragen schien als die theoretische Konstante des Guldberg-Waageschen Gesetzes.

---

[1] *Z. anorg. Chem.* **11**, 404.
[2] *Z. anorg. Chem.* **21**, 243; **22**, 297; **23**, 222 und **24**, 123.

Es erschien daher nicht ohne Interesse, auch das von LOVÉN beschriebene Gleichgewicht von der anderen Seite herzustellen, also Magnesiumhydroxyd mit Ammoniumsalzen zusammen zu bringen und das System

$$Mg(OH)_2 + 2NH_4Cl \rightleftarrows MgCl_2 + 2NH_4OH$$

zu untersuchen.

Die Konstante des Massenwirkungsgesetzes ergibt sich für diesen Fall nach W. HERZ[1] zu

$$[Mg^{\cdot\cdot}][OH']^2 = K_1$$
$$[NH_4^{\cdot}][OH'] = K_2[NH_3]$$
$$[OH'] = \frac{K_2[NH_3]}{[NH_4^{\cdot}]}$$
$$[Mg^{\cdot\cdot}]\left[\frac{K_2[NH_3]}{[NH_4^{\cdot}]}\right]^2 = K_1.$$

Da nach der Umsetzungsgleichung die Ammoniakkonzentration gleich der doppelten Magnesiumkonzentration ist, so wird

$$\frac{4[Mg^{\cdot\cdot}]^3 K_2^2}{[NH_4^{\cdot}]^2} = K_1$$
$$\frac{[Mg^{\cdot\cdot}]^3}{[NH_4^{\cdot}]^2} = \frac{K_1}{4K_2^2}$$
$$\frac{[Mg^{\cdot\cdot}]^{1\cdot5}}{[NH_4^{\cdot}]} = \sqrt{\frac{K_1}{4K_2^2}} = K.$$

Das zu den Versuchen nötige Magnesiumhydroxyd wurde aus Magnesiumsulfatlösung durch Ammoniak gefällt. Der Niederschlag wurde abgesaugt, mit Wasser ausgewaschen und im Vakuumexsikkator getrocknet. Derselbe wurde darauf im Thermostaten bei 29° mit Chlorammoniumsalzlösung geschüttelt, absitzen gelassen und ein bestimmtes Quantum abpipettiert, in dem das freie Ammoniak mit Nitrophenol als Indikator titriert werden konnte. Aus dem Ammoniakgehalt und der anfänglichen Konzentration des Ammoniumsalzes sind die im Gleichgewicht befindlichen Konzentrationen des Magnesiums und Ammoniums sofort zu berechnen.

[1] *Z. anorg. Chem.* 21, 245. Die in eckigen Klammern gesetzten Zeichen bedeuten die Konzentartionen.

Ursprüngliche Konzentration der NH_4Cl-Lösung	25 ccm der Gleichgewichtslösung brauchen	Im Gleichgewicht sind
0.7 normal	79.3 ccm Säure (0.09835 n.)	Magnesiumsalz 0.156 n. Ammoniumsalz 0.388 n.
0.466 n.	48.7 ccm Säure (0.1108 n.)	Magnesiumsalz 0.108 n. Ammoniumsalz 0.25 n.
0.35 n.	45.2 ccm Säure (0.09835 n.)	Magnesiumsalz 0.089 n. Ammoniumsalz 0.172 n.
0.233 n.	28.8 ccm Säure (0.1108 n.)	Magnesiumsalz 0.0638 n. Ammoniumsalz 0.106 n.
0.175 n.	22.1 ccm Säure (0.1108 n.)	Magnesiumsalz 0.049 n. Ammoniumsalz 0.0771 n.

Daraus folgen die Konstanten $\frac{[Mg^{\cdot\cdot}]^{1.5}}{[NH_4^{\cdot}]}$ in der Reihenfolge der Versuche:

0.159
0.140
0.154
0.152
0.141.

Diese Konstanz kann als befriedigend bezeichnet werden.

Nicht ganz so gut stimmen die Konstanten bei der Verwendung von Ammoniumnitrat.

Ursprünglich Konzentration der NH_4NO_3-Lösung	25 ccm der Gleichgewichtslösung brauchen	Im Gleichgewicht sind
0.35 normal	37.6 ccm Säure (0.1108 n.)	Magnesiumsalz 0.0838 n. Ammoniumsalz 0.1834 n.
0.175 n.	22.35 ccm Säure (0.1108 n.)	Magnesiumsalz 0.0495 n. Ammoniumsalz 0.076 n.

Diesen Versuchen entsprechen die Konstanten:

0.131
0.145.

Während in den früheren Versuchen von W. Herz bei den dieser Versuchsanordnung entsprechenden Experimenten mit Mangan-, Zink- und Kadmiumhydroxyd keine Übereinstimmung der gefundenen Zahlen mit den Guldberg-Waageschen Konstanten sich ergeben hatte, ist das hier der Fall. Das kann wohl so gedeutet werden, daſs beim Magnesium die Verhältnisse einfacher liegen als bei den anderen Metallen; welche Komplikationen aber bei diesen auftreten, ist nicht bekannt und soll näher untersucht werden.

Nachschrift bei der Korrektur: In dem nach Eingang unserer Arbeit bei der Redaktion ausgegebenen Hefte dieser Zeitschrift vom 6. November ist eine Abhandlung von Treadwell enthalten, in der die Lovénsche Anschauung über die Nichtfällbarkeit des Magnesiums auf Grund anderer Versuche ebenfalls bestätigt wird

Breslau, Chem. Institut der Universität, 31. Oktober 1903.

Bei der Redaktion eingegangen am 2. November 1903.

Beiträge zur Kenntnis der Wolframverbindungen.

Von

EMIL SCHAEFER.

Einleitung.

Die Mannigfaltigkeit der Verbindungen, die die Wolframsäure mit Basen einzugehen vermag, war lange Zeit der Grund für die Schwierigkeiten, die sich einer Klassifizierung der wolframsauren Salze (Wolframate) entgegenstellten. Eine grofse Zahl von hervorragenden Forschern ausgeführter Untersuchungen haben es jedoch ermöglicht, dafs man jetzt in diesen komplizierten Verhältnissen klarer sieht und folgende Einteilung der Wolframate allgemein angenommen hat: Die gewöhnlichen Salze sind die normalen Wolframate $M_2WO_4 + xH_2O$ mit dem Verhältnis von Base zu Säure wie 1 : 1; es schliefsen sich an die Verbindungen mit dem Verhältnis 3 : 7 oder 5 : 12, die sog. Parawolframate, $3M_2O.7WO_3 + xH_2O$ bezw. $5M_2O.12WO_3 + xH_2O$. Untersuchungen, von denen in dieser Arbeit Mitteilung gemacht wird, lassen die zweite Formel $5M_2O \cdot 12WO_3$ als am meisten berechtigt erscheinen. Eine dritte Klasse der wolframsauren Salze bilden die leichtlöslichen Metawolframate $M_2W_4O_{13} + xH_2O$ mit dem Verhältnis 1 : 4. Aufserdem wurden noch zahlreiche andere Relationen zwischen Basen und Säure in Form von zweifach-, vierfach-, fünffach- und achtfachsauren Wolframaten aufgefunden.

Diesen aus Metalloxyd und Wolframtrioxyd zusammengesetzten Salzen stehen die sog. Wolframbronzen gegenüber, die neben Metalloxyd und Wolframtrioxyd ein oder mehrere Mol. Wolframdioxyd enthalten, also Reduktionsprodukte der sauren wolframsauren Salze sind.

Schwierigkeiten, die einesteils bei der Reindarstellung vieler Wolframverbindungen, andresteils bei der Analyse dieser Körper auftreten, sind die Ursache von oft recht weit voneinander abweichenden Ansichten der verschiedenen Forscher über die Zusammensetzung der Wolframate gewesen. Noch in neuerer Zeit hat sich eine Differenz zwischen Untersuchungen von KNORRES und denen HALLOPEAUS über die Formel der Kaliumwolframbronze ergeben. Im Interesse einer endgiltigen Regelung der entgegenstehenden Ansichten unternahm ich auf Veranlassung des Herrn Prof. Dr. G. VON

KNORRE eine kritische Nachprüfung der Arbeiten HALLOPEAUS, betr. die Kaliumwolframbronzen, und wiederholte im Anschluſs hieran auch einige der von VON KNORRE ausgeführten Versuche.

Diesem ersten Teil der Arbeit folgen Mitteilungen über weitere Versuche zur Darstellung neuer Bronzen und mehrfachsaurer wolframsaurer Salze.

Um ferner definitiv entscheiden zu können, welche der beiden Formeln für die Parawolframate in Betracht kommt, habe ich noch einige Parawolframate von Metallen mit relativ hohem Atomgewicht dargestellt. Den Schluſs der Arbeit bildet die Beschreibung der Gewinnung von Para- und Metawolframaten auf elektro-chemischem Wege.

A. Wolframbronzen.

Über die Literatur der Wolframbronzen sei folgendes bemerkt: Der Entdecker der Wolframbronzen ist WÖHLER,[1] der eine Natriumbronze erhielt, indem er saures Natriumwolframat im Wasserstoffstrom glühte. Seinen Analysen zufolge gab er dem in goldgelben Würfeln kristallisierenden Körper die Formel $Na_2O + 2\,WO_3$. MALAGUTI[2] folgerte aus seinen Untersuchungen die seither übliche Formel $Na_2W_3O_9 = Na_2WO_4 + W_2O_5$. Dieselbe Bronze erhielt WRIGHT[3] durch Einwirkung von Zinn auf geschmolzenes saures Natriumwolframat. ZETTNOW[4] beobachtete rote Würfel. Durch Elektrolyse von geschmolzenem Natriumparawolframat gewann später SCHEIBLER[5] eine blaue Bronze von der Formel $Na_2WO_4 + 2\,W_2O_5$. Eine abschlieſsende Untersuchung dieser verschiedenen Natriumbronzen veröffentlichte PHILIPP[6]. Nach ihm sind vier Natriumbronzen zu unterscheiden:

$Na_5W_6O_{18}$ gelb
$Na_4W_5O_{15}$ gelbrot
$Na_2W_3O_9$ purpurrot
$Na_2W_5O_{15}$ blau.

Eine Kaliumbronze hat zuerst LAURENT[7] dargestellt, indem er saures

---

[1] *Pogg. Ann.* **2**, 350.
[2] *Ann. Chim. Phys.* [2] **60**, 271.
[3] *Lieb. Ann.* **79**, 221.
[4] *Pogg. Ann.* **130**, 261.
[5] *Journ. prakt. Chem.* **83** (1861), 321.
[6] *Ber. deutsch. chem. Ges.* **15**, 499—510.
[7] *Ann. Chim. Phys.* [2] **67**, 219.

Kaliumwolframat nach WÖHLERS Angabe mit Wasserstoff reduzierte. Er erwähnt die Bronze ihrer prachtvollen indigo-violetten Farbe wegen, ohne indessen eine Analyse anzugeben. Man fafste diese Kaliumbronze, analog der Natriumbronze $Na_2W_3O_9$, als $K_2W_3O_9$ auf. ZETTNOW[1] erhielt durch Elektrolyse von geschmolzenem Kaliumparawolframat eine Bronze $K_2WO_4 + 4\,WO_3$. Deren Existenz ist jedoch ganz unwahrscheinlich, wie VON KNORRE[2] nachgewiesen hat. Auf Grund seiner eingehenden Untersuchungen ist VON KNORRE[3] zu dem Schlufs gekommen, dafs Kalium im Gegensatze zu Natrium nur eine einzige Wolframbronze, und zwar von der Formel $K_2W_4O_{12}$ bildet. VON KNORRE erhielt die Bronze durch Reduktion von sauren Kaliumwolframaten mit Wasserstoff, Leuchtgas und Zinn oder auch durch Elektrolyse. Im Anschlufs an diese Untersuchungen beschreibt VON KNORRE[4] zwei Kaliumnatriumdoppelbronzen von der Formel $[5\,K_2W_4O_{12} + 2\,Na_4W_5O_{15}]$ bezw. $[3\,K_2W_4O_{12} + 2\,Na_2W_3O_9]$ und eine Lithiumwolframbronze $Li_2W_5O_{15}$, die wahrscheinlich der schon von SCHEIBLER[5] dargestellten Lithiumbronze entspricht. Diese Formeln werden von W. FEIT[6] bestätigt. Letzterem gelang es auch (a. a. O), eine Kaliumlithiumdoppelbronze $[3\,K_2W_4O_{12} + Li_2W_5O_{15}]$ darzustellen. Eine grofse Zahl von Doppelbronzen der Alkali- mit den Erdalkalimetallen beschreibt E. ENGELS[7]. Er hat folgende Doppelbronzen dargestellt und untersucht:

$3\,Na_2W_5O_{15} + 2\,BaW_4O_{12}$
$5\,Na_2W_3O_9 + BaW_4O_{12}$
$5\,Na_2W_5O_{15} + SrW_4O_{12}$
$12\,Na_2W_3O_9 + SrW_4O_{12}$
$4\,Na_2W_5O_{15} + CaW_4O_{12}$

$10\,Na_2W_3O_9 + CaW_4O_{12}$
$5\,K_2W_4O_{12} + BaW_4O_{12}$
$5\,K_2W_4O_{12} + SrW_4O_{12}$
$5\,K_2W_4O_{12} + CaW_4O_{12}$.

In neuerer Zeit (1898 und 1900) wiederum hat L. A. HALLOPEAU[8] Untersuchungen über Kaliumwolframbronzen veröffentlicht, auf Grund deren er die Existenz zweier Kaliumbronzen glaubt annehmen zu dürfen. Dem durch Reduktion von Kaliumparawolframat mittelst Wasserstoff erhaltenen rot-violetten Körper gibt er die Formel

[1] *Pogg. Ann.* **130**, 262.
[2] *Journ. prakt. Chem.*, Neue Folge, 27 (1883), 63—64.
[3] l. c. S. 58—65.
[4] l. c. S. 65—71.
[5] *Journ. prakt. Chem.* 83 (1861), 321.
[6] *Ber. deutsch. chem. Ges.* 21, 133.
[7] Dissertation, Bern 1896, S. 55.
[8] *Bull. soc. chim.* [3] 19, 746; 21, 267—69. — *Ann. Chim. Phys.* [7] **19**, **106** ff.

$K_2WO_4 + W_2O_5 = K_2W_3O_9$, während die Zusammensetzung des durch Einwirkung von Zinn auf geschmolzenes Kaliumparawolframat entstandenen blauen Körpers der Formel $K_2WO_4 + WO_2 \cdot 3\,WO_3 = K_2W_5O_{15}$ entsprechen soll. Weder unter der angeführten Literatur, noch in den Mitteilungen über die experimentellen Untersuchungen hat HALLOPEAU die Arbeit von KNORRES über $K_2W_4O_{12}$ erwähnt.

Um daher endgiltig entscheiden zu können, ob tatsächlich nur eine Kaliumbronze, $K_2W_4O_{12}$, existiert, wie von KNORRE festgestellt hat, oder ob die Angaben HOLLOPEAUS über die Existenz zweier Kaliumbronzen, $K_2W_3O_9$ bezw. $K_2W_5O_{15}$, zu Recht bestehen, habe ich die Untersuchungen HALLOPEAUS einer eingehenden kritischen Nachprüfung unterzogen[1].

HALLOPEAU findet bei der Analyse seiner Kaliumverbindungen folgende Werte:

1. Für die durch Reduktion mit Wasserstoff erhaltene angebliche Bronze $K_2W_3O_9$:

	Berechnet:	Gefunden:	
W	71.32	71.36	71.95
K_2O	12.14	12.37	11.51

2. Für die durch Reduktion mit Zinn erhaltene angebliche Bronze $K_2W_5O_{15}$.

	Berechnet:	Gefunden:
W	74.31	75.21
K_2O	7.59	7.33

Der Gang der Analyse ist bei HALLOPEAU folgender: $P\,g$ der Substanz wurden in einem Porzellanschiffchen bei Rotglut im Sauerstoffstrome oxydiert und die Gewichtszunahme p ermittelt. Das Oxydationsprodukt $(P + p)$ wurde darauf durch Schmelzen mit Natriumkarbonat aufgeschlossen und in der mit Salpetersäure angesäuerten Lösung der Schmelze die Wolframsäure nach der BERZELIUSschen Methode mit Merkuronitrat gefällt. Aus dem Gewicht p_1 der durch Glühen des Merkurowolframats erhaltenen Wolframsäure berechnet HALLOPEAU den Wolframgehalt; die Differenz $(P + p) - p_1$ ergibt das Gewicht der Base.

Hieraus ist ersichtlich, dafs analytisch nur Wolfram bestimmt wird, während für den Gehalt an Alkali eine Differenzbestimmung

[1] Vergl. auch: G. v. KNORRE und E. SCHAEFER, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **35** (1902), 3407 ff.

genügen soll. Dadurch wird aber jeder Fehler in der Wolframbestimmung auch auf die Alkalibestimmung übertragen.

Obwohl Hallopeau sich über die Schwierigkeit der Analyse dieser Körper klar ist, begnügt er sich z. B. bei der zweiten Bronze mit nur einer Analyse, deren Wert für Wolfram überdies noch um 0.9 °/₀ gegen die berechnete Menge differiert. Ferner erscheint es doch gewagt, bei Bronzen die Bestimmung des Wolframgehaltes allein zur Grundlage neuer Formeln zu machen, ohne von der durch Philipp und Schwebel[1] entdeckten Eigenschaft der Bronzen, ammoniakalische Silberlösung zu zersetzen, Gebrauch gemacht zu haben. Die ausgeschiedene Silbermenge entspricht dem Sauerstoff, der von den Bronzen bei vollständiger Oxydation aufgenommen wird. In den meisten Fällen läfst sich der zur Oxydation nötige Sauerstoff nach von Knorre[2] auch durch die Gewichtszunahme beim oxydierenden Glühen mit genügender Genauigkeit bestimmen. Hallopeau hat zwar die Gewichtszunahme zum Zweck der Alkalibestimmung ermittelt, gibt aber hierfür ebensowenig die Werte an, wie für die bei den Analysen angewendeten Gewichtsmengen, so dafs eine Nachrechnung nicht möglich ist.

Bezüglich der Reinigung der Bronzen sei folgendes bemerkt: Nach seinen Angaben reinigte Hallopeau die von ihm dargestellten Körper durch aufeinanderfolgende Behandlung mit kochendem Wasser, konzentrierter Salzsäure und 50 °/₀iger Kaliumkarbonatlösung. Da aber bei der Reduktion von sauren Wolframaten mit Wasserstoff oder Zinn neben den Bronzen immer auch niedere Wolframoxyde, besonders WO_2, entstehen, die weder von Alkali noch von konzentrierter Salzsäure — wie Hallopeau selbst angibt — angegriffen werden, so ist es auf die von Hallopeau vorgeschriebene Art nicht möglich, die Bronzen rein zu erhalten. Zwar suchte Hallopeau die Bildung von Wolframdioxyd dadurch zu vermeiden, dafs er während der Reduktion eine bestimmte Temperatur einhielt, bei der das Auftreten von niederen Oxyden nicht angenommen werden konnte. Nach den Untersuchungen v. Knorres[3] aber gelingt es selbst unter dieser Bedingung nicht, die Bildung von niederen Oxyden zu verhindern. Je länger bei erhöhter Temperatur reduziert wird, um so weiter schreitet die Reduktion vor; v. Knorre konnte, als er die Reduktion quantitativ zu verfolgen suchte, im Reduktionsprodukt

[1] *Ber. deutsch. chem. Ges.* 12 (1879), 2234.
[2] *Journ. prakt. Chem.*, Neue Folge, 27 (1883), 55.
[3] *Journ. prakt. Chem.*, Neue Folge, 27 (1883), 58—59.

neben WO_2 auch gröfsere Mengen metallischen Wolframs nachweisen. Übrigens erhielt HALLOPEAU ebenfalls bei der Reduktion von Kaliumparawolframat bei höherer Temperatur („rouge vif") auch metallisches Wolfram. Es ist daher unbedingt erforderlich, dafs die Bronzen zu ihrer Reinigung auch mit Königswasser behandelt werden, wobei Wolfram und Wolframdioxyd in die alkalilösliche Wolframsäure übergeht. Von Königswasser werden die Bronzen nur wenig angegriffen, etwas mehr dagegen von Kalilauge; Kaliumkarbonatlösung scheint bei gleichem Reinigungseffekt wie Kaliumhydrat auf die Bronzen weniger einzuwirken. Als rein kann die Bronze erst dann angesehen werden, wenn schliefslich bei der Sauerstoffbestimmung die Werte konstant bleiben.

Ein weiteres Mittel zur Erkennung der Reinheit einer Bronze ist die mikroskopische Untersuchung. Sowohl durch die Kristallform als auch besonders durch die Farbe sind die Verunreinigungen leicht von der Bronze zu unterscheiden. Es ist dabei vorteilhaft, die mikroskopisch zu untersuchende Probe mit einem Tropfen Wasser zu befeuchten, wodurch die Farben einen helleren Ton erhalten, und den Beleuchtungsspiegel aufser Wirkung zu setzen, so dafs die Bronze nur von oben Licht empfängt, was für die Erkennung der Farben von grofsem Einflufs ist. Unter diesen Bedingungen präsentiert sich die reine Kaliumwolframbronze in Form von prachtvoll dunkelroten, prismatischen Kristallen.

Bei der Herstellung reiner Kaliumbronze ist ferner zu beachten, dafs sich bei Verwendung von Natrium enthaltenden Ausgangsmaterialien Doppelbronzen bilden. Die zu Vorversuchen verwendete käufliche Wolframsäure war derartig mit Natrium verunreinigt, dafs sich beim Elektrolysieren des Schmelzproduktes aus $K_2O + 2WO_3$ nur Kaliumnatriumdoppelbronze bildete, wie aus der im Vergleich zur Kaliumbronze helleren Farbe als auch aus der Sauerstoffbestimmung:

$$O = 1.84 \text{ und } 1.72^{1} \text{ statt } 1.59,$$

zu erkennen war. Verfasser sah sich deshalb genötigt, eine reine Wolframsäure selbst herzustellen nach folgendem Verfahren: Aus der Lösung des von MERCK bezogenen normalen Natriumwolframats wurde mittels Calciumchlorid alles Wolfram als wolframsaurer Kalk gefällt. Nach gründlichem, mehrere Tage dauerndem Auswaschen

[1] Vergl. G. v. KNORRE, *Journ. prakt. Chem.*, Neue Folge, 27 (1883), 66.

mit Wasser wurde der Niederschlag in kochende Salpetersäure gegeben und so in Wolframsäure und Calciumnitrat zersetzt. Die abgeschiedene Wolframsäure wurde wiederum mehrere Tage, zunächst in der Schale, schliefslich auf dem Filter, mit salpetersäurehaltigem Wasser ausgewaschen, bis in dem ablaufenden Wasser kein Calcium durch Ammonoxalat mehr nachzuweisen war.

Die so erhaltene, alkalifreie Wolframsäure stellt ein zitronengelbes, zartes Pulver dar, das sich beim Erhitzen dunkler färbt und nach dem Erkalten eine strohgelbe Farbe annimmt. Spuren von Natrium färben dunkelgrün, Kalium bewirkt eine weifslichgelbe, Rubidium eine hellgrüne, Baryum eine blassviolette Färbung[1].

Zur Herstellung reiner Bronze und zur Erkennung ihrer Reinheit sind also folgende Bedingungen zu erfüllen: Verarbeitung alkalifreier Wolframsäure, Reinigung des Reduktionsproduktes vor allem mit Königswasser, mikroskopische Untersuchung der Kristallform und der Farbe und schliefslich Bestimmung des beim Oxydieren aufgenommenen Sauerstoffs.

Aus der Abhandlung HALLOPEAUS ist zu erkennen, dafs er die wesentlichsten dieser Momente sicher nicht bei seinen Untersuchungen berücksichtigt hat.

Den wenigen von HALLOPEAU veröffentlichten Analysen stehen eine grofse Zahl experimenteller Untersuchungen von Bronzen, die v. KNORRE unter Anwendung verschiedenartig zusammengesetzter Mischungen bei der Reduktion mit Wasserstoff, Leuchtgas, Zinn und auf elektrolytischem Wege erhalten und analysiert hat, gegenüber. Es werden von v. KNORRE folgende analytischen Belege angeführt:[2]

	Ber. für $K_2W_4O_{12}$:	Gefunden: Elektrolyt. dargestellte Bronze							
WO_3	92.25 (entspr. 73.18 W)	92.00	—	—	—	92.72	92.79	92.23	—
K_2O	9.34	9.46	—	—	—	9.00	9.03	8.91	9.68
Ag	21.47 (entspr. 1.59 O)	—	21.57	21.23	20.94	—	—	—	21.24

	Gefunden: Mit Zinn erhaltene Bronze				
WO_3	—	—	—	—	—
K_2O	—	—	—	—	—
Ag	21.30	20.72	22.14	21.69	20.60

[1] Vergl. auch: G. v. KNORRE, l. c. S. 57, und E. ENGELS, Dissert., S. 14.

[2] *Journ. prakt. Chem.*, Neue Folge, 27 (1883), 62—63.

Zahlreiche Versuche v. KNORRES, eine andere Bronze als $K_2W_4O_{12}$ zu erhalten, führten zu keinem Ergebnis. Es resultierten vielfach Produkte, die neben der rot-violetten Bronze noch blaue, durch Kalilauge und Säuren zersetzbare Kristalle erkennen liefsen, mithin durch niedere Wolframoxyde verunreinigt waren. Bei der Elektrolyse des geschmolzenen Kaliumparawolframats nach ZETTNOW[1] erhielt v. KNORRE eine dunkelblaue Kristallmasse, die aus rötlich-violetten Prismen von $K_2W_4O_{12}$ und blauen, sechseckigen Täfelchen von $K_2W_8O_{25}$ bestand. Also auch in letzterem Falle wurde nur eine Bronze erhalten, während $K_2W_8O_{25}$ ein achtfachsaures Salz darstellt.

Die aus den Analysen und Darstellungsmethoden gefolgerte Tatsache, dafs sich das Kalium bei der Bronzebildung wesentlich anders verhält als das Natrium, dafs sich mithin keine analogen Formeln für Kalium- und Natriumbronzen aufstellen lassen, wird gestützt durch das Verhalten der Kaliumverbindung beim Zusammenschmelzen mit normalem und Parawolframat. PHILIPP[2] hatte gefunden, dafs sich beim Schmelzen der roten oder blauen Natriumbronze mit normalem Natriumwolframat unter Luftabschlufs die gelbe Bronze bildete. Wurde dagegen rote oder gelbe Bronze mit Natriumparawolframat zusammengeschmolzen, so resultierte die blaue Verbindung. Es entstand also jedesmal eine neue Bronze.

Analoge Versuche, mit jedoch ganz anderem Erfolg, führte v. KNORRE[3] mit Kaliumwolframbronze aus. Durch Zusammenschmelzen von $K_2W_4O_{12}$ mit K_2WO_4 erhielt er metallisches Wolfram, bei Anwendung von $K_2W_4O_{12}$ und $2K_2O + 7WO_3$ dagegen entstand $K_2W_8O_{25}$, Oktowolframat, in beiden Fällen aber niemals eine neue Bronze.

Wie bei der Bronzebildung, so zeigte Kalium auch bei diesen Reaktionen ein von Natrium verschiedenes Verhalten und die Existenz einer anderen Kaliumbronze als $K_2W_4O_{12}$ konnte somit für ausgeschlossen gelten.

Nicht unwesentlich zur Bekräftigung dieser Tatsache scheint mir weiter das Verhalten des Kaliums bei der Bildung von Doppelbronzen mit Natrium und Lithium zu sein. In allen Modifikationen dieser Doppelverbindungen tritt Kalium immer in Form von $K_2W_4O_{12}$ auf (vergl. S. 144). Am auffälligsten jedoch tritt diese Erscheinung

---

[1] *Pogg. Ann.* **130**, 262—264.
[2] *Ber. deutsch. chem. Ges.* **15**, 509.
[3] *Journ. prakt. Chem.*, Neue Folge, 27 (1883), 65.

zu Tage bei den Bronzen der Erdalkalimetallen, mit denen Kalium im Gegensatz zu Natrium nur je eine Doppelbronze bildet (vergl. S. 144).

Auf Grund aller dieser Momente mufste es von vornherein als sehr unwahrscheinlich gelten, dafs zwei in ihrer Zusammensetzung wesentlich differierende Kaliumbronzen existieren sollten. Die im nachstehenden beschriebenen Versuche bestätigen von neuem, dafs es in der Tat nur eine einzige Kaliumbronze gibt und dafs dieser die Formel $K_2W_4O_{12}$ zukommt.

Allgemeines über den Gang der Analyse bei den Bronzen.

Eine Eigenschaft, die allen Bronzen gemeinsam ist, ist ihre Widerstandsfähigkeit gegen Säuren und Alkalien. Zur Wolframsäure- und Alkalibestimmung wendet man daher am besten die von Wöhler[1] angegebene Methode an, nach welcher man die Bronze im bedeckten Tiegel mit Schwefel schmilzt und glüht, wobei eine durch Königswasser zersetzbare Schwefelverbindung entsteht. Es ist zweckmäfsig, die Schmelzoperation im glasierten Rosetiegel vorzunehmen, um Verluste bei der Oxydation mit Königswasser, die unter sehr heftiger Reaktion vor sich geht, zu vermeiden. Zum vollständigen Aufschlufs der Bronze ist es nötig, sie in fein zerriebenem Zustande anzuwenden und die Schwefelung mehrmals mit neuen Mengen Schwefel zu wiederholen.

Die Zersetzung des grauschwarzen Schwefelungprodukten ist als beendet zu betrachten, wenn die Farbe der Reaktionsmasse rein gelb geworden ist, was meistens schon nach einmaligem Eindampfen mit Königswasser auf dem Wasserbad erreicht wird. Das trockene Oxydationsprodukt wird mit Salpetersäure aufgenommen, die Wolframsäure abfiltriert und über dem Gebläse geglüht. Zum Auswaschen dient ein heifses, aus gleichen Volumen Wasser und Salpetersäure (spez. Gew. 1.18) bestehendes Gemisch. Das Filtrat, in welchem das Alkali in Form von Sulfat sich befindet und als solches bestimmt wird, enthält nur selten Spuren von Wolframsäure. — Über Aufschlufs mit Barythydrat vergl. Scheibler, l. c. S. 323 und v. Knorre, l. c. S. 56.

---

[1] Wöhler, *Pogg. Ann.* 2 (1824), 354. Vergl. auch: Scheibler, *Journ. prakt. Chem.* 83, 323; Philipp, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 15, 502; G. v. Knorre, *Journ. prakt. Chem.*, Neue Folge, 27 (1883), 56.

Auch die Zersetzung, die, wie bereits erwähnt (S. 146), die Wolframsäure durch ammoniakalische Silberlösung erleidet, kann zur Bestimmung von Wolframsäure und Alkali Verwendung finden. Es ist in diesem Falle nötig, die fein zerriebene Bronze mit einem grofsen Überschufs von ammoniakalischer Silberlösung zu behandeln (auf 1 Teil Bronze 2—3 Teile $Ag\,NO_3$)[1], wodurch später eine vollständige Abscheidung der Wolframsäure leichter erreicht wird. Aus dem Filtrat des ausgeschiedenen Silbers wird die Wolframsäure mittels kochender Salpetersäure ausgefällt, nachdem die Lösung vorher bis zum Verschwinden des Ammoniakgeruches erwärmt worden ist. Um die Fällung der Wolframsäure vollständig zu machen, wurde die Lösung samt Niederschlag mehrmals mit Salpetersäure eingedampft (ähnlich wie bei der Ausfällung der Kieselsäure), die trockene Masse dann mit verdünnter Salpetersäure (1 : 1) aufgenommen und die abfiltrierte Wolframsäure wie oben ausgewaschen. Im Filtrat wird das Alkali nach Entfernung des Silbers durch Salzsäure als Sulfat bestimmt. In den meisten Fällen scheidet sich hierbei noch eine kleine Menge Wolframsäure ab, die schliefslich zu der Hauptmenge gegeben und mit dieser geglüht wird.

Die zersetzende Wirkung der ammoniakalischen Silberlösung wird erreicht, wenn die sehr fein zerriebene Bronze mit Silberlösung in der Schale etwa $^3/_4$ Stunden lang auf dem Wasserbade erhitzt, von Zeit zu Zeit umgerührt und zuweilen mit frischem Ammoniak versehen wird. WO_3-reichere Bronzen erfordern zu dieser Zersetzung höhere Temperatur (120—130° im zugeschmolzenen Rohr).[2] Das ausgeschiedene Silber wird, da es infolge seiner feinen Verteilung leicht durch das Filter geht, mit stark verdünnter Ammonnitratlösung ausgewaschen. Das geglühte und gewogene, in seiner Menge dem beim vollständigen Oxydieren aufgenommenen Sauerstoff entsprechende Silber wird alsdann in Salpetersäure gelöst und der hierbei verbleibende Rückstand von der Menge des Silbers abgezogen. Die unlösbare Verunreinigung des Silbers kann auf ein Minimum reduziert werden, wenn man die Flüssigkeit mit dem ausgeschiedenen Silber heifs filtriert und das in der Schale zurückbleibende Metall mit Ammoniak nochmals erwärmt. Bei der Kaliumbronze beträgt unter diesen Bedingungen der Rückstand niemals

---

[1] Vergl. Philipp, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 15, 501—502; G. v. Knorre, *Journ. prakt. Chem.*, Neue Folge, 27 (1883), 55—56.

[2] Philipp, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 15, 500—501; G. v. Knorre, *Journ. prakt. Chem.*, Neue Folge, 27 (1883), 51—52.

ganz 2 %, eine Menge, die bei der grofsen Genauigkeit obiger Methode (216 T. Ag äquivalent 16 T.O) nicht in Betracht kommt.

Beim oxydierenden Glühen[1] der fein zerriebenen Bronze ist darauf zu achten, dafs die Masse nicht schmilzt, weil dadurch leicht kleine Bronzeteilchen eingeschlossen und so der Wirkung des Luftsauerstoffs entzogen werden.

Experimenteller Teil.

Kaliumwolframbronze.

Reduktion mit Leuchtgas oder Wasserstoff.

1. Nach den Angaben v. Knorres[2] wurde Kaliumbronze auf folgende Art hergestellt:

Ein Gemenge von Kaliumkarbonat und Wolframsäure im Verhältnis $1 K_2O : 4 WO_3$, das sich für die Reduktion mit Leuchtgas oder H am besten eignet, wurde im Platintiegel zusammengeschmolzen, die zerkleinerte Schmelze in einer Kugelröhre von schwerschmelzbarem Glase zum Glühen erhitzt und durch Überleiten von Leuchtgas reduziert. Nach kurzer Zeit war die ganze Masse von rot-violetten Kriställchen durchsetzt. Die Reinigung erfolgte durch Auskochen mit Wasser, Kalilauge, Salzsäure, Königswasser und schliefslich wieder mit Kalilauge und Wasser.

Analysen: a) 0.1499 g Bronze reduzierten 0.0319 g oder 21.28 % Silber, entsprechend 1.57 % Sauerstoff. — b) 0.3528 g nahmen, bei Luftzutritt geglüht, zu um 0.0054 g oder 1.53 %. — c) 0.3066 g lieferten, nach Wöhlers Methode analysiert, 0.2843 g WO_3, entsprechend 73.57 % W. — d) 0.6764 g lieferten, nach Wöhlers Methode analysiert, 0.6258 g WO_3, entsprechend 73.41 % W und 0.1143 g Kaliumsulfat, entsprechend 9.13 % K_2O.

	Berechnet für $K_2W_4O_{12}$:	Gefunden: a	b	c	d	Berechnet für $K_2W_3O_9$ (nach Hallopeau):
W	73.18	—	—	73.57	73.41	71.32
K_2O	9.34	—	—	—	9.13	12.14
O (Defizit)	1.59	1.57	1.53	—	—	2.06

Diese Analysenwerte bestätigen v. Knorres Formel für Kaliumwolframbronze, während sie für die Hallopeausche Formel nicht in Betracht kommen.

[1] G. v. Knorre l. c., S. 55.

[2] *Journ. prakt. Chem.*, Neue Folge, 27 (1883), 58.

2. Das gepulverte Schmelzprodukt $K_2O.4WO_3$ wurde nach den Angaben HALLOPEAUS in Porzellanschiffchen verteilt, in eine schwerschmelzbare Glasröhre gebracht und im Verbrennungsofen bis fast zum Schmelzen des Glases unter langsamem Überleiten eines Wasserstoffstromes erhitzt. Der Versuch soll ungefähr $^3/_4$ Stunden dauern. Es hinterblieb eine mit rot-violetten Kristallen durchsetzte Masse, genau wie bei der Reduktion mit Leuchtgas.

a) Ein Teil des so erhaltenen Reduktionsproduktes wurde, wie im Versuch 1 beschrieben, unter Mitanwendung von Königswasser gereinigt.

Analysen: a) 0.2269 g Bronze reduzierten 0.0459 g oder 20.22 % Silber, entsprechend 1.50 % Sauerstoff. — b) 0.4886 g Bronze lieferten nach WÖHLERS Methode 0.4471 g WO_3, entsprechend 72.60 % W und 0.0833 g Kaliumsulfat, entsprechend 9.22 % K_2O, in befriedigender Übereinstimmung mit den für die Formel $K_2W_4O_{12}$ berechneten Werten: 1.59 % O, 73.18 % W und 9.34 % K_2O.

b) Ein zweiter Teil dagegen wurde genau nach den Angaben HALLOPEAUS mehrmals mit heifsem Wasser, kalter konzentrierter Salzsäure, 50 %iger Kaliumkarbonatlösung und schliefslich wieder mit Wasser ausgewaschen, während Königswasser nicht verwendet wurde.

Analysen: a) 0.2010 g Bronze reduzierten 0.0449 g oder 22.33 % Silber, entsprechend 1.65 % Sauerstoff. — b) 0.4615 g lieferten nach WÖHLERS Methode 0.4407 g WO_3, entsprechend 75.64 % W und 0.0480 g K_2SO_4, entsprechend 5.89 % K_2O. Nach HALLOPEAU berechnen sich aber 2.06 % O, 71.32 % W und 12.14 % K_2O.

Diese Zahlen unterstützen also in keiner Weise die HALLOPEAUsche Formel $K_2W_3O_9$, vielmehr haben wir es hier mit einer durch niedere Wolframoxyde verunreinigten Bronze $K_2W_4O_{12}$ zu tun.

c) Diese Ansicht erhielt ihre Bestätigung durch die Analysenwerte, die erhalten wurden, als das Produkt (b) einer nachträglichen Reinigung mit Königswasser und Kaliumkarbonatlösung unterzogen worden war.

Analysen: a) 0.3242 g des nunmehr erhaltenen Produktes reduzierten 0.0696 g oder 21.46 % Silber, entsprechend **1.59** % Sauerstoff. — b) Ferner zeigten 0.2896 g Bronze, bei Luftzutritt oxydierend geglüht, eine Gewichtszunahme von 0.0045 g, entsprechend **1.55** % Sauerstoff.

Die vorliegenden Sauerstoffbestimmungen fielen so genau aus, dafs sich eine weitere Bestimmung von Wolfram und Kalium erübrigte.

Also auch bei Versuch 2 war zweifellos die Bronze $K_2W_4O_{12}$ entstanden.

3. Das zu den vorhergehenden Versuchen verwendete saure Kaliumwolframat war nach den Angaben v. KNORRES hergestellt und enthielt daher auf 1 Mol. K_2O 4 Mol. WO_3; nun benutzt aber HALLOPEAU zu seinen Reduktionen Kaliumparawolframat, also ein Salz, das auf 1 Mol. K_2O nur 2.4 Mol. WO_3 enthält. Es wurde daher reines Kaliumparawolframat, $5K_2O.12WO_3 + 11H_2O$, entwässert und genau nach den Angaben HALLOPEAUS in einem Porzellanschiffchen $^3/_4$ Stunden lang im Verbrennungsofen bis zum Erweichen des Glases erhitzt, während ein langsamer Wasserstoffstrom übergeleitet wurde. Das Reduktionsprodukt wurde darauf nacheinander mit Wasser, Salzsäure, Königswasser sowie Kaliumkarbonatlösung ausgekocht und schliefslich mit kaltem Wasser ausgewaschen. Es resultierten rot-violette Kristalle.

Das verwendete Kaliumparawolframat wurde hergestellt aus Kaliumwolframat, dessen Lösung mit Salzsäure versetzt war, bis die alkalische Reaktion des normalen Wolframats fast ganz verschwunden war. Nach längerem Stehen und Eindampfen schied sich das Kaliumparawolframat in schönen Kristallen ab (Wassergehalt: Berechnet: 5.73. Gefunden: 5.99; 5.34; 5.56.)

Analysen: a) 0.3886 g reduzierten 0.0786 g oder 20.22 % Silber, entsprechend 1.50 % Sauerstoff. — b) 0.2962 g lieferten 0.0593 g oder 20.04 % Silber, entsprechend 1.48 % Sauerstoff. — c) 0.6583 g Bronze lieferten, nach WÖHLERS Verfahren analysiert, 0.6064 g WO_3, entsprechend 73.09 % W und 0.1085 g K_2SO_4, entsprechend 8.91 % K_2O.

Berechnet für $K_2W_4O_{12}$:		Gefunden: a	b	c	Ber. für $K_2W_3O_9$ (nach HALLOPEAU):
W	73.18	—	—	73.09	71.32
K_2O	9.34	—	—	8.91	12.14
O	1.59	1.50	1.46	—	2.06

Aus diesen Zahlen folgt, dafs man auch bei Anwendung von Kaliumparawolframat die Bronze $K_2W_4O_{12}$ erhält, was von vornherein nicht zweifelhaft sein konnte, wenn man berücksichtigte, dafs v. KNORRE bei der Reduktion von Schmelzen, die auf 1 Mol. K_2O 1.5 Mol., 2 Mol. und 2.5 Mol. WO_3 enthielten, mittels Wasserstoff in allen Fällen nur die Bronze $K_2W_4O_{12}$ erhielt[1]. Die Wirkung des

[1] Über die analytischen Ergebnisse der Sauerstoffbestimmungen vergl. G. v. KNORRE, *Journ. prakt. Chem.*, Neue Folge, 27 (1883), 62—63. VIII. XI. XII.

Wasserstoffs auf Kaliumparawolframat mit dem Verhältnis von $1 K_2O : 2.4 WO_3$ dürfte sich wenig von der unterscheiden, die er auf eine Mischung im Verhältnis von $1 K_2O : 2.5 WO_3$ ausübt.

Reduktion mit Zinn.

Den Angaben v. KNORRES zufolge eignet sich für die Reduktion mit Zinn das geschmolzene Gemisch K_2O, $2 WO_3$ am besten. Die Ausbeute ist eine geringere als bei der Reduktion mit Wasserstoff. Bei der Sauerstoffbestimmung einer auf diesem Wege hergestellten Bronze erhielt v. KNORRE: O = 1.58 und 1.58, in guter Übereinstimmung mit dem für $K_2W_4O_{12}$ berechneten Wert 1.59 (vergl. S. 148 Tabelle).

Nach HALLOPEAU soll sich dagegen bei der Reduktion mit Zinn eine Bronze von der Formel $K_2W_5O_{15}$ bilden. Er gründet diese Formel, wie schon erwähnt, auf eine einzige und dazu noch stark von dem berechneten Werte abweichende Wolframbestimmung (S. 145 und 146).

Die neue Verbindung soll auf folgende Art entstehen: Man erhitzt Kaliumparawolframat mit einem kleinen Stücken Zinn („avec un petit morceau d'étain") eine Stunde lang in einem Porzellantiegel bis zum Schmelzen des Salzes und reinigt das Reduktionsprodukt mit kochendem Wasser, Salzsäure und 50-prozentiger Kaliumkarbonatlösung. Der Rückstand soll dann einen tiefblau gefärbten, pulverförmigen Körper bilden, der sich unter dem Mikroskop als aus prismatischen Kristallen bestehend erweist. In welchem Verhältnis die Menge des Zinns zu der Menge des Parawolframats stand, ist von HALLOPEAU nicht angegeben. Dagegen teilt er mit, daſs unterm Mikroskop neben den blauen Kriställchen auch vereinzelte rot-violette zu erkennen waren, die den mit Wasserstoff erhaltenen ähnelten. Ohne Zweifel hat er also ein unreines Produkt analysiert. Versuche, die HALLOPEAU anstellte, um die rot-violetten Kristalle durch Reduktion mit Zinn in gröſserer Menge zu erhalten, indem die Einwirkung des Zinns auf Parawolframat bis zu 6 Stunden verlängert wurde, führten zu Wolframmetall und Zinndioxyd.

Daſs bei der Reduktion mit Zinn, besonders aber bei Anwendung eines Gemisches $2 K_2O$, $5 WO_3$ (also 1 : 2.5), auch ein blauer Körper entsteht, ist schon von v. KNORRE[1] entdeckt worden. Ihrem

[1] *Journ. prakt. Chem.*, Neue Folge, 27 (1883), 59.

Aufseren nach könnte man diese schönen, dunkelblauen Prismen wohl für Bronze halten; der Umstand aber, dafs sie beim oxydierenden Glühen keine Gewichtszunahme zeigten, veranlasste v. KNORRE, sie als Wolframat aufzufassen. Die Analyse, der zufolge dem blauen Körper die Formel $K_2W_8O_{25}$ zukommt, bestätigt diese Ansicht. v. KNORRE berichtet hierüber, wie folgt: „Das Gemisch $2K_2O, 5WO_3$[1] lieferte dagegen bei kurzer Dauer des Prozesses ($^1/_4$ Stunde) und wenig Zinn ein Gemenge von $K_2W_4O_{13}$ und $K_2W_8O_{25}$; dieses Gemenge sieht im trockenen Zustande homogen aus und besitzt eine dunkelblaue bis schwarze Farbe; das Pulver ist schmutzig grün. Unter Wasser in der Porzellanschale erkennt man aber die rötlichen Kristalle von $K_2W_4O_{13}$ und noch besser kann man dies unter dem Mikroskop beobachten; es lassen sich deutlich rechteckige, rote Prismen ($K_2W_4O_{13}$) und regelmäfsige, rechteckige, blaugefärbte Täfelchen ($K_2W_8O_{25}$) unterscheiden.“

Beachtet man nun noch, dafs der von HALLOPEAU gefundene Wert für Wolfram 75.21 sich in guter Übereinstimmung mit dem für Kaliumoktowolframat zu 75.47 berechneten befindet — aus $K_2W_5O_{16}$ berechnet sich dagegen nur 74.31 W — so ist es nicht mehr zweifelhaft, dafs die von HALLOPEAU untersuchte angebliche Bronze $K_2W_5O_{15}$ mit Kaliumoktowolframat identisch ist. Gerade hier wäre die Angabe der eventuellen Gewichtszunahme von besonderer Wichtigkeit gewesen.

Zur Kontrolle wurden folgende Versuche angestellt:

1. Nach der Vorschrift v. KNORRES[2] wurde das Gemisch $K_2O, 2WO_3$ im Porzellantiegel bis zu ruhigem Flufs erhitzt und allmählich — $^3/_4$ Stunden lang — Zinn in Form von kleinen Stückchen Stanniol zugegeben. Die Menge des Zinns betrug ungefähr 50% vom Gewicht der angewendeten Wolframsäure. Die Masse wurde, nachdem alles Zinn hinzugefügt war, noch $1^1/_2$ Stunden in ruhigem Flufs erhalten und nach dem Erkalten der Reihe nach wieder mit Wasser, Salzsäure, Königswasser, Kaliumkarbonat und schliefslich nochmals mit Wasser ausgekocht.

Analysen: erstes Produkt.

0.2354 g Bronze reduzierten 0.0536 g oder 22.77% Silber, entspr. 1.68% O.

---

[1] Also sehr annähernd der Zusammensetzung des entwässerten Parawolframats entsprechend.

[2] *Journ. prakt. Chem.*, Neue Folge, 27 (1883), 59—60.

Analysen: zweites Produkt.

a) 0.3315 g Bronze nahmen beim Glühen zu um 0.0052 g oder 1.56 % O.

b) 0.1370 g nahmen beim Glühen zu um 0.0021 g oder 1.56 % O.

c) 0.2987 g reduziert. 0.0678 g oder 22.69 % Silber, entsprechend 1.68 % O.

d) 0.5487 g lieferten nach Wöhlers Methode 0.5021 g WO_3, entsprechend 72.60 % W und 0.1004 g K_2SO_4, entsprechend 9.89 % K_2O.

	Berechnet für $K_2W_4O_{12}$:	Gefunden: I	II				Ber. für $K_2W_5O_{15}$ (nach Hallopeau):
W	73.18	—	—	—	—	72.60	74.31
K_2O	9.34	—	—	—	—	9.89	7.59
O	1.59	1.68	1.56	1.56	1.68	—	1.28

Aus der Farbe und der Kristallform, wie aus den Analysenwerten dieser beiden, auf die gleiche Weise gewonnenen Präparaten geht hervor, dafs sie mit der bei der Reduktion mittels Wasserstoff erhaltenen Bronze $K_2W_4O_{12}$ identisch sind.

2. Nach den Angaben Hallopeaus wurde in geschmolzenes Kaliumparawolframat ein kleines Stückchen Zinn gegeben und die Masse eine Stunde lang in ruhigem Flufs erhalten. Die Menge des Zinns betrug ungefähr 25 % vom Gewicht der im Parawolframat enthaltenen Wolframsäure. Die Reinigung des Reaktionsproduktes erfolgte, wie bekannt, unter Mitanwendung von Königswasser. Es hinterblieben rot-violette Kristalle, reichlich vermischt mit blauen, tafelförmigen Kriställchen. In trockenem Zustande sah das dunkelblaue Gemisch homogen aus. Die auf Seite 156 wörtlich wiedergegebene Beobachtung v. Knorres ist hiermit also vollkommen bestätigt. Das spezifisch leichtere blaue Produkt konnte durch Schlämmen fast ganz entfernt werden. Der Rückstand wurde analysiert.

Analysen: a) 0.5661 g reduzierten 0.1119 g oder 19.59 % Silber, entsprechend 1.45 % O. — b) 0.7388 g lieferten nach Wöhlers Methode 0.6837 g WO_3, entsprechend 73.43 % W und 0.1080 g K_2SO_4, entsprechend 8.54 % K_2O.

	Ber. für $K_2W_4O_{12}$:	Gefunden:		Ber. für $K_2W_5O_{15}$:
W	73.18	73.43	—	74.31
K_2O	9.34	8.54	—	7.59
O	1.59	—	1.45	1.28

Es ist selbstverständlich, dafs vorstehende Resultate nicht allzu genau mit den berechneten Werten übereinstimmen konnten, da auch das Schlämmen kein ganz reines Präparat lieferte. Immerhin ist deutlich zu erkennen, dafs das vorliegende Produkt im wesentlichen aus der Bronze $K_2W_4O_{12}$ bestand.

Auf Grund der mitgeteilten Versuche glaube ich in Übereinstimmung mit den Angaben v. Knorres den Beweis erbracht zu haben, dafs nur eine einzige Kaliumbronze, und zwar von der Formel $K_2W_4O_{12}$, existiert und dafs für die von Hallopeau angegebenen Bronzen mit den Formeln $K_2W_3O_9$ bezw. $K_2W_5O_{15}$ nicht der geringste Anhaltspunkt vorliegt.

W. Feit[1] hatte im Anschlufs an seine Untersuchungen über verschiedene Doppelbronzen auch eine Thalliumwolframbronze darzustellen versucht, jedoch mit negativem Resultat. Angaben über die Methode der Reduktion fehlen. Es läfst sich aber vermuten, dafs Feit unter Anwendung von Zinn reduzierte, da er kurz vorher diese Methode für die Darstellung von Kaliumlithiumwolframbronze angibt. Verfasser versuchte daher, durch Reduktion von Thalliumparawolframat mittels Leuchtgas eine Thalliumbronze darzustellen. Aber auch diese Methode führte nicht zum Ziel, da sich das Thallium bei einigermafsen erhöhter Temperatur in grofsen Mengen verflüchtigte. Schiffchen und Glasröhre waren nach kurzer Zeit mit metallischem Thallium dicht beschlagen und die Flammen, zu deren Speisung das über Thalliumparawolframat geleitete Leuchtgas verwendet wurde, brannten mit intensiv grüner Flamme. Die Wirkung von Leuchtgas und Wärme besteht also in Reduktion des im Salz enthaltenen Thalliumoxyds zu metallischem Thallium und dessen Sublimation.

Rubidiumbronze.

Da sich Kalium bei der Bronzebildung wesentlich anders verhalten hatte als Natrium, so schien es interessant, zu untersuchen, ob das, seiner Stellung im periodischen System entsprechend, dem Kalium am nächsten kommende Rubidium in gleicher Weise bei der Reduktion seiner sauren wolframsauren Verbindungen reagierte. Es mag vorweg bemerkt werden, dafs die im nachfolgenden beschriebenen Versuche nicht zu einer ganz sicheren Feststellung bezüglich

[1] *Ber. deutsch. chem. Ges.* 21, 136.

der Zusammensetzung der Rubidiumwolframbronze führen, da die letztere niemals in genügend reinem Zustande erhalten werden konnte.

Als Ausgangsmaterial diente teilweise von MERCK bezogenes Rubidiumkarbonat, in welchem spektroskopisch Spuren von Lithium und Caesium nachzuweisen waren, teilweise Rubidiumacetat (puriss.) aus der gleichen Bezugsquelle, das sich bei spektroskopischer Untersuchung als rein erwies. Durch Glühen wurde daraus Rubidiumkarbonat hergestellt.

1. Rubidiumkarbonat und Wolframsäure wurden im Platintiegel in dem Mengenverhältnis zusammengeschmolzen, dafs in der Mischung auf 1 Mol. Rb_2O ungefähr 3.5 Mol. WO_3 vorlagen, die Schmelze zerkleinert und im Porzellanschiffchen in einer schwer schmelzbaren Glasröhre $^1/_2$ Stunde lang unter Überleiten von Leuchtgas zum Glühen erhitzt. Die Reinigung der Masse erfolgte, wie früher, durch Auskochen mit Wasser, Salzsäure, Königswasser, Kaliumkarbonat oder Kalilauge, und schliefslich wieder mit Wasser.

Es hinterblieben dunkelblaue, glänzende Kristalle, deren feines Pulver nach dem Glühen an der Luft keine Gewichtszunahme zeigte. Bei sehr starkem Glühen verflüchtigten sich unter Gewichtsabnahme Spuren von Rubidium. Nach dreistündigem Erhitzen mit ammoniakalischer Silberlösung auf dem Wasserbad war das fein zerriebene Pulver zu einem kleinen Teile zersetzt; es hatten sich nach Abzug des über 63 % betragenden Rückstandes nicht ganz 4 % Silber ausgeschieden, woraus sich etwas über 0.25 % Sauerstoff berechnen.

Das Verhalten beim Glühen und die geringe Zersetzung durch Silberlösung lassen das Vorliegen einer Bronze als ausgeschlossen erscheinen, vielmehr haben wir es hier vermutlich mit einem achtfachsauren Rubidiumwolframat zu tun (vergl. S. 164—165), das durch eine kleine Menge Bronze verunreinigt war.

2. Die geschmolzene und zerkleinerte Mischung Rb_2O, $3.5 WO_3$ wurde in einer Kugelröhre aus schwerschmelzbarem Glase $^3/_4$ Stunden zu starkem Glühen erhitzt und im Wasserstoffstrome reduziert. Es hinterblieben blau-violette Kristalle, die unter Wasser eine hellere violette Färbung zeigten. Das Reduktionsprodukt war auf dem gewöhnlichen Wege, jedoch dieses Mal unter Mitanwendung von $HCl + Br$, gereinigt worden. Bei mikroskopischer Betrachtung waren neben diesen mehr violetten wieder die in Versuch 1 be-

schriebenen blauen Kristalle erkennbar. Schlämmen blieb ohne sichtbaren Erfolg.

Um für die Analyse den Körper in eine durch Königswasser zersetzbare Verbindung überzuführen, war es nötig, ihn durch Schmelzen mit einem Gemisch aus äquivalenten Teilen Na_2CO_3 und Schwefel aufzuschliefsen. Erhitzen mit Schwefel allein genügte nicht zu einer vollständigen Zersetzung. Auf die Alkalibestimmung wurde verzichtet.

Analysen: a) 0.1811 g Substanz nahmen beim Glühen um 0.0020 g zu, entsprechend 1.10 % O, und lieferten nach der modifizierten Wöhlerschen Methode analysiert 0.1608 g oder 88.79 % WO_3. — b) 0.3392 g Substanz nahmen beim Glühen um 0.0044 g zu, entsprechend 1.29 % O, und lieferten nach der modifizierten Wöhlerschen Methode 0.2991 g oder 88.17 % WO_3.

Bei verschiedenen anderen, auf dieselbe Weise hergestellten Rubidiumwolframverbindungen schwankte die Gewichtszunahme beim oxydierenden Glühen zwischen 0.55 und 0.90 %. In der Schale unter Wasser war deutlich in der Mitte die hellere Bronze und an den Wandungen das dunklere, mehrfachsaure Salz zu erkennen. Jedenfalls geht aber aus der Sauerstoffbestimmung hervor, dafs im wesentlichen jedesmal Rubidiumbronze enstanden war.

Unter Berücksichtichtigung der für O gefundenen Werte 1.10 % und 1.29 % kommen nur zwei Formeln in Betracht: $Rb_2W_4O_{12}$ mit 1.45 % oder $Rb_2W_5O_{15}$ mit 1.20 % O. Beachtet man nun noch, dafs die Sauerstoffbestimmung durch oxydierendes Glühen immer zu niedrige Werte ergibt und dafs die vorliegende Bronze zweifellos nicht rein war, so scheint die Formel $Rb_2W_4O_{12}$ am ehesten die Zusammensetzung der Rubidiumwolframbronze wiederzugeben, wodurch die Analogie mit der Kaliumbronze hergestellt wäre. Der grofse Unterschied in der Menge der Wolframsäure, berechnet 84.47 %, gefunden 88.79 % und 88.17 %, wird erklärlich, wenn man berücksichtigt, dafs die Bronze durch sehr saures Wolframat, wahrscheinlich achtfachsaures Salz mit 90.87 % WO_3 verunreinigt war. Auch hierin würde sie sich der Kaliumbronze ähnlich verhalten.

Mischungen, die auf 1 Rb_2O 2 oder 3 WO_3 enthielten, gaben beim Erhitzen im Wasserstoffstrome nur blaues, mehrfachsaures Wolframat, so dafs die Vermutung berechtigt erscheint, es existiere, wie nur eine Kaliumbronze, so auch nur eine einzige Rubidiumbronze.

B. Mehrfachsaure, wasserfreie Wolframate.

Unter dieser Gruppe begreift man Verbindungen, die sich beim Zusammenschmelzen von Metalloxyden mit Wolframsäure in verschiedenen Mischungsverhältnissen bilden. Sie enthalten, ihrer Darstellung entsprechend, kein Kristallwasser.

Scheibler[1] erhielt durch Glühen von Natriumparawolframat und Ausziehen der Schmelze mit Wasser ein Salz von der Zusammensetzung $Na_2W_4O_{13}$. Die von Scheibler aufgestellte Gleichung für den Zersetzungsprozefs:

$$3Na_2O.7WO_3 = 2Na_2O.3WO_3 + Na_2W_4O_{13}$$

ist nach v. Knorre[2] nicht richtig, vielmehr mufs die Zersetzung nach einer der beiden Gleichungen:

$$3(5Na_2O.12WO_3) = 7Na_2W_4O_{13} + 8Na_2WO_4 \text{ oder}$$
$$3(3Na_2O.7WO_3) = 4Na_2W_4O_{13} + 5Na_2WO_4$$

stattfinden. Durch allmähliche Aufnahme von Wasser geht Natriumtetrawolframat in Natriummetawolframat über.[3]

v. Knorre[4] stellte zuerst Natriumbiwolframat, $Na_2W_2O_7$, lange, nadelförmige Kristalle dar, indem er das Gemenge $Na_2O + 2WO_3$ schmolz. Zwar will auch Malaguti[5] Natriumbiwolframat erhalten haben, als er in geschmolzenem Na_2WO_4 soviel WO_3 auflöste, dafs der Sättigungspunkt beinahe erreicht war. Der Beschreibung dieses nicht weiter analysierten Salzes nach, das Malaguti als aus weifsen Flitterchen bestehend angibt, sowie auf Grund des Umstandes, dafs der Sättigungspunkt durch Erhöhung der Temperatur hinausgerückt werden kann, ist nach v. Knorre[6] das angebliche Biwolframat wahrscheinlich $Na_2W_4O_{13}$ oder auch $Na_2W_5O_{16}$ gewesen. Als v. Knorre[7] das Gemisch $Na_2O + 3WO_3$ zusammenschmolz, resultierte ein aus Schüppchen und Blättchen bestehendes Salz von der Formel $Na_2W_5O_{16}$. Auch beim Erhitzen von Natriumparawolframat bis eben zum

[1] *Journ. prakt. Chem.* **83**, 285—286. 291.
[2] *Journ. prakt. Chem.*, Neue Folge, 27 (1883), 73.
[3] G. v. Knorre l. c. S. 78; Scheibler l. c. S. 302.
[4] l. c. S. 79—81.
[5] *Ann. Chim. Phys.* [2] **60** (1835), 288.
[6] *Journ. prakt. Chem.*, Neue Folge, 27 (1883), 80—81.
[7] l. c. S. 81.

Schmelzen bildet sich Natriumpentawolframat, wie bereits MARIGNAC[1] erkannte und später v. KNORRE[2] bestätigte. Beim Schmelzen von Natriummeta- oder Natriumtetrawolframat in heller Rotglut erhielt v. KNORRE[3] das in glänzenden Schüppchen und Blättchen kristallisierende, von Säuren und Alkalien nur schwer angreifbare Natriumoktowolframat, $Na_2W_8O_{25}$, nach der Gleichung:

$$7Na_2W_4O_{13} = 4Na_2WO_4 + 3Na_2W_8O_{25}.$$

Es ist nicht ausgeschlossen, dafs auch die Salze $Na_2W_3O_{10}$, $Na_2W_6O_{19}$, $Na_2W_7O_{22}$ etc. existieren, zumal es ZETTNOW[4] gelungen ist, die einigen der im vorhergehenden beschriebenen Salze entsprechenden Wolframsäurehydrate, wie z. B. $H_2W_2O_7$, $H_2W_3O_{10}$, $H_2W_4O_{13}$ darzustellen.

Wie bei der Bronzebildung, so verhält sich Kalium auch beim Zusammenschmelzen mit verschiedenen Mengen WO_3 wenig analog dem Natrium. Sowohl Kaliumparawolframat, als auch Gemenge wie K_2O, $2WO_3$ und K_2O, $3WO_3$ lieferten nach v. KNORRE[5] beim Schmelzen Rückstände von der Zusammensetzung $5K_2O.14WO_3$. Bei der Elektrolyse einer Schmelze von $K_2O : 3WO_3$ oder von $2K_2O : 7WO_3$ erhielt v. KNORRE[6] Kaliumoktowolframat $K_2W_8O_{25}$, einen in hexagonalen, durch partielle Reduktion dunkelblau gefärbten Säulen kristallisierenden Körper. Eine Lithiumverbindung von der Formel $Li_2W_4O_{13}$ ist ebenfalls von v. KNORRE[7] dargestellt worden, analog wie die entsprechende Natriumverbindung durch Zusammenschmelzen von 5 Mol. Li_2CO_3 mit 12 Mol. WO_3.

Da sich Rubidium bei der Bronzebildung aller Wahrscheinlichkeit nach dem Kalium analog verhält, so liegt die Vermutung nahe, diese Ähnlichkeit könne sich auch auf die Schmelzprodukte erstrecken. Aus den später mitgeteilten Versuchen geht jedoch hervor, dafs Rubidium in diesem Falle die Analogie mit Natrium und nicht mit Kalium teilt.

[1] *Ann. Chim. Phys.* [3] **69**, 42.
[2] l. c. S. 81.
[3] l. c. S. 78. 82.
[4] *Pogg. Ann.* **130**, 46—47.
[5] *Journ. prakt. Chem.*, Neue Folge, **27** (1883), 89.
[6] l. c. S. 91—93.
[7] l. c. S. 93—94.

Analysenmethode.

Die im nachfolgenden beschriebenen mehrfachsauren Rubidiumwolframate zeichnen sich durch schwer zu bewirkende Zersetzbarkeit aus. Während die Natriumverbindungen in sehr fein gepulvertem Zustande durch mehrmaliges Eindampfen mit Königswasser vollständig zersetzt werden,[1] gelingt dies bei dem weiter unten beschriebenen Rubidiumpentawolframat nicht. Nach fünfmaligem Eindampfen mit Königswasser war das fein zerriebene Pulver nur in geringer Menge zersetzt. Es wurde deshalb die bereits beschriebene (S. 150) Wöhlersche Methode mit gutem Erfolg angewendet. Rubidium wird am besten als Sulfat bestimmt. Das Glühen geschieht über dem Gebläse im bedeckten Platintiegel, Zusatz von Ammonkarbonat ist erforderlich.

Zum Aufschlufs von Rubidiumoktowolframat diente wieder das Gemenge $Na_2CO_3 + S$ (S. 160) unter Verzicht auf die Rubidiumbestimmung.

Experimenteller Teil.

Rubidiumpentawolframat.

Beim Zusammenschmelzen des Gemisches aus Rb_2O und 3 bis $3.5\,WO_3$ resultiert eine grünliche, mit stark glänzenden Kriställchen durchsetzte Masse. Die Reinigung erfolgt durch wiederholtes, aufeinanderfolgendes Auskochen mit reinem Wasser, mit schwach salzsäurehaltigem, mit sehr wenig Alkalikarbonat enthaltendem und schliefslich wieder mit reinem Wasser. Es hinterbleiben stark glänzende, an Glimmer erinnernde weifse Blättchen, die teilweise grünlich gefärbt sind. Unter dem Mikroskop erkennt man Säulen, aus übereinander geschichteten rechteckigen Blättchen bestehend. Dem Salz kommt die Zusammensetzung $Rb_2W_5O_{16}$ zu. In Mischungsverhältnis und Formel herrscht also vollkommene Übereinstimmung zwischen Rubidium und Natrium.

In heifsem Wasser sind die Kristalle fast unlöslich, von Alkalikarbonat werden sie in zerriebenem Zustande gelöst, durch Königswasser tritt teilweise Zersetzung ein. Auch das Produkt, das sich durch Zusammenschmelzen von $1\,Rb_2O$ mit $2\,WO_3$ bildet, besteht zum gröfsten Teil aus obigen Kristallen, die unterm Mikroskop leicht zu erkennen sind, allerdings vermischt mit einer Verbindung von

[1] Vergl. G. v. Knorre, *Journ. prakt. Chem.*, Neue Folge, 27 (1883), 57.

anderer Kristallform. Durch Auskochen mit obigen Lösungen war keine Reinigung zu bewerkstelligen.

Das Schmelzprodukt der Mischung 1 : 2 ist heller als das der Mischung 1 : 3. Die dunkelste Grünfärbung zeigte das geschmolzene Gemenge 1 : 3.5. Mit letzterem Verhältnis ist der Sättigungspunkt des Rubidiumkarbonats bei Gebläsehitze erreicht.

Analysen: a) 0.6346 g Substanz lieferten, nach der Wöhlerschen Methode analysiert, 0.5502 g oder 86.70 % WO_3. — b) 0.4856 g Substanz lieferten nach der Wöhlerschen Methode 0.4218 g oder 86.86 % WO_3 und 0.0916 g Rb_2SO_4 = 0.06412 g oder 13.20 % Rb_2O. — c) 0.4628 g Substanz lieferten 0.4028 g oder 87.03 % WO_3.

	Berechnet für $Rb_2W_8O_{16}$:	Gefunden:		
WO_3	86.15	86.70	86.86	87.03
Rb_2O	13.85	—	13.20	—
	100.00		100.06	

Die Werte für Wolframsäure sind immer zu hoch ausgefallen; der geglühte Niederschlag zeigte eine hellgrüne Färbung, woraus auf einen geringen Rubidiumgehalt geschlossen werden muſs. Ebenso wie Kalium und Natrium ist auch das der Wolframsäure beigemischte Rubidium schwer aus letzterer zu entfernen. Nach einstündigem Auswaschen mit kochendheiſser verdünnter Salpetersäure (1 : 1) betrug die Menge der Wolframsäure noch über 87 %. Obige Werte sind nach dreistündigem Auswaschen der Hauptmenge und etwa einstündigem Auswaschen der nachträglich abgeschiedenen, wenige Milligramm betragenden Wolframsäure erhalten worden. Die letzten Spuren Rubidium, die sich infolge des relativ hohen Atomgewichtes des Elementes noch deutlich bemerkbar machen, scheinen ohne groſse Umwege von der Wolframsäure überhaupt nicht trennbar zu sein. Die Anwesenheit von Rubidium in dem geglühten Niederschlag ist nur durch die hellgrüne Färbung des letzteren äuſserlich erkennbar, die spektroskopische Untersuchung zeigt keine Rubidiumlinien.

Rubidiumoktowolframat.

Auch die Analyse dieses Körpers ergab, wie die der Rubidiumbronze, wegen der vorhandenen Verunreinigung keinen sicheren Aufschluſs über seine Zusammensetzung. Dem auf S. 159 Gesagten sei noch folgendes hinzugefügt.

Das achtfachsaure Rubidiumwolframat bildet sich wahrscheinlich bei einer Temperatur, die etwas niedriger ist als die zur Bildung

von Rubidiumbronze erforderliche, die andererseits jedoch wiederum nicht so tief sein darf, daſs das zum gröſsten Teil aus Rubidiumpentawolframat bestehende Schmelzprodukt nur oberflächlich verändert wird. Man erhitzt deshalb die zerkleinerte Schmelze 1 Rb_2O : 3 bis 3.5 WO_3 im Porzellanschiffchen in einer schwer schmelzbaren Glasröhre bis zum Glühen unter Überleiten von Leuchtgas, je nach der Stärke des Glühens $^1/_2$ bis $^3/_4$ Stunden lang. Von der Regelung der Temperatur hängt die Reinheit des Salzes ab.

Das vom Verfasser auf diese Art erhaltene, Seite 159 näher beschriebene Salz, war durch etwas Bronze verunreinigt, wie die geringe Silberausscheidung erkennen lieſs (vergl. S. 159). Da beide Verbindungen gegen Säuren wie Alkalien äuſserst widerstandsfähig sind, gelingt es nicht, sie durch Auskochen mit diesen Reagentien voneinander zu trennen. Abschlämmen lieferte auch kein reines Analysenmaterial.

Analysen: a) 0.1526 g Substanz lieferten, nach der modifizierten Wöhlerschen Methode analysiert, 0.1370 g oder 89.77 % WO_3. — b) 0.2186 g lieferten auf die gleiche Art 0.1957 g oder 89.52 % WO_3. — c) 0.2181 g lieferten 0.1965 g oder 90.09 % WO_3.

Ber. für $Rb_2W_8O_{25}$:		Gefunden:		
WO_3	90.87	89.77	89.52	90.09
Rb_2O	9.13	—	—	—

Auf Grund der Analysenwerte könnte man annehmen, daſs ein siebenfachsaures Salz mit 89.70 % WO_3 vorgelegen hätte; doch erscheint mir eine Zusammensetzung, die durch die Formel $Rb_2W_7O_{22}$ ausgedrückt wird, als ausgeschlossen, da erstens nachgewiesenermaſsen durch Bronze (WO_3 = 84.47 %) verunreinigtes Salz analysiert worden ist, wodurch die Wolframsäurenmenge etwas heruntergedrückt werden muſs, und zweitens die Analogie mit Natrium und Kalium, die beide, letzteres auch blaugefärbtes, Octowolframat bilden, auf achtfachsaures Salz augenfällig hinweist.

C. Parawolframate.

Ursprünglich hielt man die Parawolframate für zweifachsaure Salze (Berzelius, Anthon, Margueritte, Riche[1]). Laurent,[2] der den Salzen den jetzt allgemein angenommenen Namen gab, und

[1] Vergl. Scheibler, *Journ. prakt. Chem.* **83**, 273 ff.

[2] *Ann. Chim. Phys.* [3] **21**, 54.

MARIGNAC[1] bezogen die Zusammensetzung dieser leicht zu erhaltenden Verbindungen auf die Formel $5R_2O.12WO_3 + x$ aq., während LOTZ[2] und SCHEIBLER[3] die Formel $3R_2O.7WO_3 + x$ aq. bevorzugten. PERSOZ[4] und LEFORT[5] geben den Parawolframaten die Zusammensetzung $2R_2O.5WO_3 + x$ aq., doch unterliegt es keinem Zweifel mehr, daſs nur die Formeln mit dem Verhältnis von Base zu Säure wie 3 : 7 oder 5 : 12 in Betracht kommen.[6]

Da beide Formeln fast identische Zusammensetzung beanspruchen, so ist es bis jetzt nicht möglich gewesen, eine Entscheidung über die Berechtigung der einen oder anderen Formel zu treffen.

LAURENT hatte die Formel $W_4O_{14}N^{10}/_3H^2/_3 + 9$aq. aufgestellt, nach unserer heutigen Schreibweise $5Na_2O.12WO_3 + 28H_2O$, LOTZ dagegen nahm die Zusammensetzung $3Rb_2O.7WO_3 + x$ aq. an. Letzterem schloſs sich SCHEIBLER an, der trotz vorzüglicher Übereinstimmung seiner Analysenwerte mit den für $5R_2O.12WO_3 + x$ aq. berechneten doch die Formel von LOTZ adoptierte. Die dadurch entstehende kleine Differenz zwischen gefundenem und berechnetem Wassergehalt sucht er darauf zurückzuführen, daſs unter 30° ein etwas wasserreicheres Parawolframat auskristallisiert als über 30°. Der Wassergehalt des über 30° erhaltenen Produktes stimmt mit dem für das Verhältnis 3 : 7 berechneten gut überein. MARIGNAC stellte durch Vergleichung aller vorhandenen analytischen Ergebnisse von Alkaliparawolframaten fest, daſs das Verhältnis von Base zu Säure im Mittel = 1 : 2.403 (also 5 : 12.015) betrug. Ferner erhielt er beim Zusammenschmelzen von entwässertem Natrium- und Kaliumparawolframat mit trockenem Natriumkarbonat für die Menge der ausgetriebenen Kohlensäure Werte, die die Zusammensetzung $5R_2O.12WO_3$ gerechtfertigt erscheinen lassen.

---

[1] *Ann. Chim. Phys.* [3] **69**, 2 ff.
[2] *Ann. Chem. Pharm.* **91**, 49; *Journ. prakt. Chem.* **63**, 209.
[3] *Journ. prakt. Chem.* **83**, 284 ff.
[4] *Ann. Chim. Phys.* [4] **1**, 93.
[5] *Ann. Chim. Phys.* [5] **25**, 207.
[6] Über die Chemie der Parawolframate und ihrer Doppelsalze, vergl.: LOTZ, *Ann. Chem. Pharm.* **91**, 49; *Journ. prakt. Chem.* **63**, 209. — SCHEIBLER, *Journ. prakt. Chem.* **83**, 278. — MARIGNAC, *Ann. Chim. Phys.* [3] **69**, 42. — v. KNORRE, *Journ. prakt. Chem.*, Neue Folge, **27** (1883), 71—77; *Ber. deutsch. chem. Ges.* **18**, 326. 2363; **19**, 819. — GONZALEZ, *Journ. prakt. Chem.* **1887**; Dissert., Breslau 1887. — SCHMIDT, *Am. Chem. Journ.* 8 (1886), 16. — W. FEIT, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **21**, 136.

Berechnete CO_2-Menge für das Verhältnis:			Gefunden:
	3 : 7	5 : 12	
Natriumsalz	9.72	9.95	9.98
Kaliumsalz	9.23	9.47	9.52

Der Umstand aber, dafs $5Na_2O.12WO_3 + 28$ aq. sich beim Kochen in $3Na_2O.7WO_3 + 21$ aq. zersetzt und dafs letzteres beim Umkristallisieren wieder in ersteres zurückverwandelt wird, veranlafste Marignac, die Existenz beider Modifikationen nebeneinander anzunehmen.

Durch quantitative Bestimmung der Zersetzungsprodukte des Natriumparawolframats beim Schmelzen suchte v. Knorre[1] einen Rückschlufs auf eine der beiden Formeln zu gewinnen. Wenn der Versuch auch nicht das gewünschte Resultat ergab — da das beim Schmelzen entstehende und für die quantitative Bestimmung der Zersetzungsprodukte in Betracht kommende Natriumtetrawolframat in Wasser nicht ganz unlöslich ist — so machte er doch die Zusammensetzung $5R_2O.12WO_3$ wahrscheinlicher. Weitere Untersuchungen v. Knorres,[2] die zu demselben Zweck angestellt wurden, betrafen die Doppelsalze der Parawolframate. Theoretisch war zu erwarten, dafs sich bei Annahme der Formel $3R_2O.7WO_3$ nur eine Art Doppelsalz, und zwar von der Fomel $1R_2O.2R'_2O.7WO_3$ bilden würde, während unter Zugrundelegung der Formel $5R_2O.12WO_3$ zwei Modifikationen von Doppelsalzen, $R_2O.4R'_2O.12WO_3$ oder $2R_2O.3R'_2O.12WO_3$ auftreten konnten. Da auf Grund der Ergebnisse dieser Untersuchungen, bei denen Doppelsalze sowohl mit dem Verhältnis $(1 + 2) : 7$ wie $(1 + 4) : 12$ und $(2 + 3) : 12$ gefunden wurden, keiner Formel der Vorzug gegeben werden konnte, neigte v. Knorre der Ansicht Marignacs zu, nach welcher beide Modifikationen nebeneinander bestehen sollten. Auch Gonzalez[3] beschreibt mehrere hierher gehörige Salze. Die Analysen der von ihm dargestellten einfachen Parawolframate stehen meistens mit der allgemeinen Formel $5R_2O.12WO_3$ in Einklang und die Doppelsalze weisen nur das entsprechende Verhältnis $(1+4):12$ und $(2+3):12$ auf.

Titriert man eine Lösung von Natriumparawolframat, nachdem man sie mit Na_2CO_3 gekocht oder mehrere Tage damit stehen gelassen hat, mit Aurin oder Phenolphtaleïn, so zeigt die Titration

[1] *Journ. prakt. Chem.*, Neue Folge, 27 (1883), 72—74.
[2] *Ber. deutsch. chem. Ges.* 19, 819.
[3] Dissertation, Breslau 1887.

eine vollständige Umwandlung in Na_2WO_4 an, nach SCHMIDT[1] genauer für die Formel $5Na_2O.12WO_3 + 28H_2O$.

Aus den vorstehenden Betrachtungen ist ersichtlich, daſs die weitaus gröſsere Zahl der Beweise für die Formel mit dem Verhältnis 5 : 12 spricht. Es war nun trotzdem erwünscht — falls man nicht beide Modifikationen als zu Recht bestehend ansehen wollte — durch die Analyse direkt die Entscheidung über die Berechtigung einer der Formeln treffen zu können. Die seither bekannten Wolframate können hierfür jedoch nicht in Betracht kommen, da sich durch die Analyse das Verhältnis von Base zu Säure wegen der geringen Differenz in der prozentischen Zusammensetzung nicht genau ermitteln läſst. Auch bei Berechnung der gefundenen Zahlen auf die wasserfreien Salze wird die Differenz nur wenig vergröſsert. Anders verhalten sich jedoch die Parawolframate der Metalle mit relativ hohem Atomgewicht, worauf von FEIT[2] hingewiesen wird. So berechnet sich für das wasserfreie Thalliumsalz im Wolframsäure- wie im Thalliumoxydulgehalt eine Differenz von 0.7 %, eine Menge, die groſs genug ist, um auch analytisch scharf in die Erscheinung zu treten und so eine Entscheidung zwischen den strittigen Formeln zu ermöglichen. Und in der Tat lassen die Analysen des vom Verfasser dargestellten Thalliumparawolframats keinen Zweifel darüber, welche der beiden Formeln für dieses Salz in Betracht kommt.

Analysenmethode bei den Parawolframaten.

Die älteste, von SCHEELE[3] angegebene und von SCHEIBLER[4] verbesserte Methode besteht darin, daſs das Salz durch mehrmaliges Eindampfen mit Salzsäure, Salpetersäure oder auch mit Königswasser zersetzt wird. Die ausgeschiedene Wolframsäure, aus der nur schwierig das Alkali zu entfernen ist, wird mit heiſsem, säurehaltigem Wasser (1 : 1 vergleiche früher) ausgewaschen und über dem Gebläse geglüht.

Das durch Erhitzen wasserfrei gemachte Rubidiumparawolframat wird durch Eindampfen mit Königswasser nur äuſserst schwer zersetzt, ebenso ist es nicht vorteilhaft, geglühtes Thalliumpara-

[1] *Am. Chem. Journ.* 8, 16.
[2] *Ber. deutsch. chem. Ges.* 21, 137.
[3] *Opusc. chem. phys.* 2 (1789), 119.
[4] *Journ. prakt. Chem.* 83, 281.

wolframat zur Analyse zu verwenden. Das wasserhaltige Salz wird am besten zweimal mit Königswasser und dann mit Salzsäure eingedampft und die ausgeschiedene Wolframsäure mit verdünnter Salpetersäure (1 : 1) ausgewaschen.

Eine sehr genaue und leicht auszuführende Methode hat BERZELIUS[1] angegeben. Sie besteht darin, dafs man das gelöste Parawolframat mit Quecksilberoxydulnitrat versetzt, wodurch wolframsaures Quecksilberoxydul gefällt wird. Beim Glühen dieses Niederschlages hinterbleibt WO_3. SCHEIBLER[2] hält es für nötig, nach der Fällung des wolframsauren Quecksilbersalzes der Flüssigkeit einige Tropfen Ammoniak zuzusetzen, bis der Niederschlag braunschwarz erscheint, und das Auswaschen mit Wasser, dem man etwas Quecksilberoxydulnitrat zugefügt hat, vorzunehmen. GIBBS[3] empfiehlt statt Ammoniak Zusatz von Quecksilberoxyd. Beide Zusätze hält VON DER PFORDTEN[4] für unnötig, wenn man die konzentrierte Auflösung des Wolframats in der Kälte und unter starkem Umrühren mit einem Überschufs von konzentrierter Merkuronitratlösung versetzt, bis der Niederschlag sich zusammenballt. Er soll dann wasserklar absitzen.

Verfasser hat die BERZELIUSsche Methode mit der Verbesserung von SCHEIBLER[5] angewendet, da es ihm einfacher erschien, ohne Rücksicht auf Konzentrationsverhältnisse, nur unter Beobachtung eines deutlichen Farbenumschlages arbeiten zu können. In der Hitze gefällt, ballt sich der Niederschlag leicht zusammen und läfst sich gut auswaschen.

Bei Ammoniumparawolframat geschah die Wolframsäurebestimmung durch einfaches Glühen des Salzes an der Luft. Wolframsäure bleibt in der Kristallform des Parawolframats zurück.[6]

Über Rubidiumbestimmung vergl. S. 163. — Thallium wird am besten als Thallosulfat bestimmt (CARSTANJEN)[7], jedoch ist dabei folgendes zu beachten: wird schwefelsaures Thalliumoxydul in

[1] BERZELIUS, Lehrbuch d. Chemie, übersetzt v. WÖHLER, 3. Aufl., Bd. 10, (1841), S. 90.

[2] *Journ. prakt. Chem.* 83, 281.

[3] *Am. Chem. Journ.* 1, 219.

[4] *Ber. deutsch. chem. Ges.* 16, 508.

[5] Übrigens gibt auch schon BERZELIUS an, dafs es zur vollständigen Ausfällung der Wolframsäure mit $HgNO_3$ nötig ist, am Schlusse Ammoniak zuzugeben. Lehrbuch, l. c.

[6] Vergl. ZETTNOW, *Pogg. Ann.* 130 (1867), 45.

[7] *Journ. prakt. Chem.* 102 (1867), 88—89. 131—132.

offenen Gefäfsen jeder Art bis zum Glühen erhitzt, so verflüchtigen sich gröfsere Mengen des Salzes (CARSTANJEN)[1]. Verfasser fand, dafs bereits beim Erhitzen über dem Einbrenner im unbedeckten Porzellantiegel sich Teile des Thallosulfats verflüchtigten, wie deutlich an dem beim Entfernen der Flamme aufsteigenden weifsen Rauche als auch an der beständigen Gewichtsabnahme zu erkennen war. Die gleiche Erscheinung findet statt, wenn man das Salz im bedeckten Porzellantiegel über dem Gebläse heftig glüht (CARSTANJEN l. c.), dagegen tritt kein Gewichtsverlust ein, wenn man es im geschlossenen Porzellantiegel längere Zeit auf helle Rotglut erhitzt (CROOKES).

CARSTANJEN (l. c.) gibt an, dafs Thallosulfat selbst bei stundenlangem Glühen im Platintiegel sein Gewicht fast gar nicht ändere. Diese Beobachtung kann ich jedoch nicht bestätigen — wenigstens nicht für das durch Abrauchen mit Schwefelsäure erhaltene Sulfat — vielmehr war beim Glühen des Salzes im bedeckten Platintiegel keine Gewichtskonstanz zu erreichen. Berücksichtigt man noch die von BOUSSINGAULT[2] beobachtete Tatsache, dafs sich ungefähr 0.3 g Tl_2SO_4 beim Glühen im offenen Platintiegel über dem Gebläse in 20 Minuten vollständig verflüchtigen, so wird man den Schlufs berechtigt finden, dafs Platingefäfse zur Bestimmung des Thalliums als Sulfat ganz ungeeignet sind.

Die Bestimmung wird auf folgende Art ausgeführt: Ein mit der abzurauchenden Flüssigkeit gefüllter, glasierter Rosetiegel wird, in einem Schutztiegel stehend, auf einem Drahtdreieck, dessen Enden zu Füfsen umgebogen sind, in einen grofsen Porzellantiegel gestellt derart, dafs Boden und Seitenflächen möglichst gleichen Abstand von den entsprechenden Wandungen des grofsen Tiegels haben; dadurch ist der kleine Tiegel auf allen Seiten von einer gleichmäfsig dicken Luftschicht, die als Heizmantel dient, umgeben. Bei dieser Anordnung ist es möglich, durch Erhitzen des grofsen Tiegels das Abrauchen mit sehr schnell gesteigerter Temperatur ohne jedes Spritzen zu bewerkstelligen. Die Höhe des Rosetiegels und der Schutztiegel machen Verluste, die durch das Überkriechen der Schwefelsäure entstehen können, unmöglich. Wenn beim Erhitzen im grofsen Tiegel keine Schwefelsäuredämpfe mehr entweichen, wird der Rosetiegel herausgenommen, mit einem gutschliefsenden Deckel

[1] *Journ. prakt. Chem.* **102** (1867), 88—89. 131—132.
[2] *Compt. rend.* **64**, 1160; *Journ. prakt. Chem.* **102** (1867), 94.

bedeckt und in seinem Schutztiegel anfangs über dem Einbrenner, schliefslich über dem Gebläse geglüht. Danach wird auch der Schutztiegel ausgeschaltet und das Sulfat über dem Dreibrenner — bei vorsichtigem und nicht zu starkem Erhitzen auch über dem Gebläse — bis zur Gewichtskonstanz erhitzt. Das Wägen wird ebenso wie das Glühen mit bedecktem Tiegel vorgenommen. Die so gewonnenen Resultate sind unter Berücksichtigung des Umstandes, dafs selbst geringste Verluste bei der Höhe des Atomgewichtes des Thalliums deutlich zu merken sind, als brauchbar zu bezeichnen.

Von dem Verfahren, das Abrauchen der überschüssigen Schwefelsäure durch Erhitzen des Tiegels auf einem Porzellandeckel zu bewerkstelligen, mufste abgesehen werden, da ein starkes Spritzen hierbei niemals zu vermeiden war.

Zum Zweck der Wasserbestimmung bei Thallium- und Rubidiumparawolframat dürfen beide Salze wegen der Flüchtigkeit ihrer Metalle nur im bedeckten Porzellantiegel über dem Einbrenner erhitzt werden.

Experimenteller Teil.

Thalliumparawolframat.

Als Ausgangsprodukte für die Darstellung dieses Salzes dienten Natriumparawolframat und Thallosulfat. Ersteres wurde erhalten, indem zur siedenden Lösung des normalen, alkalisch reagierenden Natriumwolframats allmählich unter Umrühren so lange Salzsäure zugefügt wurde, bis die Flüssigkeit nur noch schwach alkalisch reagierte. Beim Erkalten schied sich das Salz in reichlichen Mengen aus. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus heifsem Wasser ergab die Wasserbestimmung im Mittel 13.75 % (berechnet für über 30° auskristallisiertes Salz: 13.72 %).

Zur Darstellung von Thallosulfat wurde metallisches Thallium (Bezugsquelle Merck) in verdünnter Schwefelsäure gelöst und die Lösung eingeengt. Beim Abkühlen scheidet sich das Salz in langen, spiefsigen und sehr zerbrechlichen Kristallen aus. Die abgegossene Mutterlauge wurde mit Alkohol versetzt und dadurch der Rest des Thallosulfats in mikrokristallinischer Form ausgefällt. Die Analyse ergab 15.69 % SO_3 (berechnet 15.87 %).

Thalliumparawolframat ist, wie die meisten Parawolframate der Schwermetalle, in Wasser unlöslich. Es fällt daher beim Versetzen einer Thalliumsalzlösung mit Natriumparawolframat aus. Um hierbei

die Bildung eines Doppelsalzes zu vermeiden, wurde zu der stark überschüssigen, kalten Thallosulfatlösung Natriumparawolframat, ebenfalls in kalter Lösung, unter Umrühren hinzugegeben.[1] Es entsteht sofort ein amorpher, weifser Niederschlag, der sich nur schwer filtrieren läfst. Das Salz wird abgesaugt und mittels weiteren Durchsaugens der Luft getrocknet. In Natriumkarbonat und Kalilauge ist es löslich, durch Mineralsäuren wird es zersetzt. Bei Rotglut ist es schmelzbar unter Verflüchtigung von Thallium, im Exsikkator wird ihm Kristallwasser entzogen.

Bei der Analyse von drei auf die oben mitgeteilte Weise gewonnenen Präparaten wurden die folgenden der Formel $5Tl_2O \cdot 12WO_3 \cdot 9H_2O$ entsprechenden Ergebnisse erhalten:

Analysen: I. a) 0.6403 g Substanz nahmen beim Glühen um 0.0202 g ab, entsprechend 3.15 % H_2O.

II. a) 0.6638 g Substanz verloren beim Glühen 0.0211 g, entsprechend 3.17 % H_2O. — b) 0.7877 g Substanz verloren beim Glühen 0.0243 g, entsprechend 3.08 % H_2O.

III. a) 0.2845 g Substanz verloren beim Glühen 0.0088 g, entsprechend 3.09 % H_2O. — b) 0.2604 g Substanz verloren beim Glühen 0.0080 g, entsprechend 3.07 % H_2O. — c) 0.5059 g Substanz lieferten 0.2791 g oder 55.16 % WO_3. — d) 0.4900 g Substanz lieferten 0.2693 g oder 54.96 % WO_3 und 0.2396 g Tl_2SO_4, entsprechend 0.2015 g oder 41.12 % Tl_2O. — e) 0.4432 g Substanz lieferten 0.2442 g oder 55.09 % WO_3 und 0.2169 g Tl_2SO_4, entsprechend 0.1824 g oder 41.15 % Tl_2O.

Ber. für $5Tl_2O.12WO_3.9H_2O$:		Gefunden: I	II		III					Ber. für $3Tl_2O.7WO_3.5H_2O$:
WO_3	54.99	—	—	—	—	—	55.16	54.96	55.09	54.41
Tl_2O	41.82	—	—	—	—	—	—	41.12	41.15	42.58
H_2O	3.19	3.15	3.17	3.08	3.09	3.07	—	—	—	3.01
	100.00									100.00

Für wasserfreies Salz III berechnen sich unter Zugrundelegung eines ursprünglichen Wassergehaltes von 3.1 % folgende Werte:

Berechnet für $5Tl_2O.12WO_3$:		Gefunden: III			Berechnet für $3Tl_2O.7WO_3$:
WO_3	56.80	56.92	56.71	56.85	56.10
Tl_2O	43.20	—	42.43	42.46	43.90
	100.00				100.00

[1] Der Überschufs des Thallosulfats betrug das Fünffache des Wertes, der auf die angewendete Menge Natriumparawolframat sich berechnete.

Eine auch von WERTHER und CARSTANJEN[1] beobachtete Eigenschaft der Thalliumsalze, die bei der Analyse sehr hinderlich und zeitraubend ist, ist ihre Fähigkeit, äufserst fest an Niederschlägen zu haften. Nach 3 bis 4 Stunden war zwar in dem abfliefsenden Waschwasser der Wolframsäure durch die sehr empfindliche Flammenreaktion kein Thallium mehr nachzuweisen, war aber der Niederschlag geglüht und dann mit Salzsäure angefeuchtet worden, so trat die charakteristische Grünfärbung der Flamme wieder auf. Erst nach über siebenstündigem Auswaschen mit heifser, 1 : 1 verdünnter Salpetersäure war die Wolframsäure rein. Beim Eindampfen des Filtrates und des mehrere Liter betragenden Waschwassers schied sich noch ungefähr $^1/_2$ % WO_3 aus, deren Reinigung erst durch über dreistündiges Auswaschen gelang.

Da alle diese Thallium enthaltenden Waschwasser wieder eingedampft werden müssen, so nimmt die Thalliumbestimmung mehrere Tage in Anspruch, und das häufig nötige Umgiefsen der Flüssigkeitsmengen ist die Quelle kaum zu vermeidender Verluste. Die Schwierigkeit der Analyse des Thalliumparawolframats macht es daher erklärlich, dafs die Werte für Tl_2O etwas zu niedrig ausgefallen sind.

Aus den vorstehenden analytischen Ergebnissen geht zweifellos hervor, dafs dem Thalliumparawolframat die Formel $5Tl_2O.12WO_3$ in wasserfreiem Zustande zukommt. Damit ist der letzte noch ausstehende Beweis erbracht, dafs die Zusammensetzung der Parawolframate, falls man nur eine Formel anerkennen will, durch das Verhältnis 5 : 12 ausgedrückt wird.

Rubidiumparawolframat.

Dieses Salz erhält man, wenn man die alkalisch reagierende Auflösung des Schmelzproduktes Rb_2O, WO_3 in siedendem Zustande so lang mit Salzsäure versetzt, bis Lackmuspapier kaum noch blau gefärbt wird. Nach dem Abkühlen und mehrmaligem Umkristallisieren erhält man das Salz in Form von weifsen, rhombischen Blättchen. In Wasser ist es schwerer löslich als Kaliumparawolframat, in wasserfreiem Zustande fast unlöslich. Es schmilzt bei sehr starkem Glühen unter Verflüchtigung von Rubidium. Das geglühte Produkt ist nur fein gepulvert durch mehrmaliges Eindampfen mit Königswasser zersetzbar.

[1] *Journ. prakt. Chem.* 102 (1867), 76.

Analysen: a) 0.3380 g Substanz verloren beim Glühen 0.0260 g, entsprechend 7.69 % H_2O und gaben bei der Zersetzung mit Königswasser 0.2317 g oder 68.55 % WO_3. — b) 0.2440 g Substanz verloren beim Glühen 0.0196 g, entsprechend 8.03 % H_2O und gaben bei der Zersetzung mit Königswasser 0.1678 g oder 68.77 % WO_3. — c) 0.2264 g Substanz gaben mit Salpetersäure behandelt 0.1557 g oder 68.77 % WO_3 und 0.0751 g Rb_2SO_4, entsprechend 0.05257 g oder 23.21 % Rb_2O.

Ber. für $5Rb_2O.12WO_3.18H_2O$:		Gefunden:		
WO_3	68.91	68.55	68.77	68.77
Rb_2O	23.08	—	—	23.21
H_2O	8.00	7.69	8.03	(8.02)

D. Verhalten normaler Wolframate bei der Elektrolyse.

Nach SMITH[1] sollen neutrale Wolframate bei der Elektrolyse keine Veränderung erleiden, nach ELTZBACHER[2] dagegen scheidet sich im Anodenraum beim Stromdurchgang WO_3 aus, sobald das normale Wolframat durch Säurezusatz neutralisiert bezw. angesäuert ist. Bei der Elektrolyse des alkalisch reagierenden normalen Salzes war zu konstatieren, daſs die Anodenflüssigkeit an Alkalität abnahm, die Kathodenflüssigkeit dagegen zunahm, woraus ELTZBACHER ganz richtig folgerte, daſs sich im Anodenraum Parawolframat gebildet habe. Auf die Arbeit ELTZBACHERS, die ich erst nach Abschluſs meiner experimentellen Untersuchungen über die Wolframverbindungen fand, wird noch am Schlusse dieser Abhandlung zurückzukommen sein.

Versuchsanordnung.

Wird normales Natriumwolframat Na_2WO_4 elektrolysiert, so spaltet es sich in Na_2 und WO_4. Natrium geht an die Kathode und vereinigt sich mit Wasser zu NaOH unter Wasserstoffentwicklung, während WO_4 nach der Anode wandert und in WO_3 und Sauerstoff zerfällt. Sind Anode und Kathode nicht durch ein Diaphragma voneinander getrennt, so vereinigt sich 2NaOH und WO_3 sofort wieder zu Na_2WO_4, eine intermediäre Bildung von Para- oder Metawolframat kann als ausgeschlossen gelten. Verhindert man jedoch das Zusammen-

[1] *Ber. deutsch. chem. Ges.* **13**, 753.
[2] Dissertation, Berlin 1899.

kommen von Wolframsäure und Natriumhydrat durch Einschaltung einer Tonzelle, so ändern sich die Verhältnisse wesentlich. Die im Anodenraum zur Abscheidung kommende Wolframsäure wird dann nicht mehr von der sich im Kathodenraum bildenden Natronlauge gelöst, sondern von der noch überschüssig vorhandenen Natriumwolframatlösung. Letztere wird dadurch immer reicher an Wolframsäure, es bildet sich Para- und dann Metawolframat; schliefslich wird bei weiterem Stromdurchgang Wolframsäurehydrat an der Anode ausgeschieden, während an der Kathode nur noch Natronlauge nachzuweisen ist. Die Gleichungen für diese Umwandlungen sind:

$$Na_2 \mid WO_4$$

$$Na_2 + 2H_2O = 2NaOH + H_2 \quad WO_3 + O$$

$$7WO_3 + 5Na_2WO_4 = 5Na_2O.12WO_3$$

(Parawolframat)

$$8WO_3 + 5Na_2O.12WO_3 = 5Na_2W_4O_{13}$$

(Metawolframat).

Die Anordnung des Versuches ist auf Grund dieser theoretischen Betrachtungen folgende: Der Anodenraum besteht aus einer Tonzelle und enthält als Elektrode ein Platinblech in Zylinderform, das an den Wandungen des Diaphragmas anliegt, die Kathode befindet sich zwischen den Wänden des Becherglases und der darin befindlichen Tonzelle und besteht aus einem spiralförmig gebogenen Platindraht. Um die Auflösung der entstehenden Wolframsäure zu erleichtern, wird die Anodenflüssigkeit durch einen Rührer beständig in Bewegung gehalten.

I. Elektrolyse einer Natriumwolframatlösung.

1. Anoden- und Kathodenraum werden mit einer aus gleichen Teilen gesättigter Natriumwolframatlösung und Wasser bestehenden Mischung beschickt. Die Stromstärke betrug 2 Ampère, die Spannung anfangs 9 Volt, nach kurzer Zeit nur noch 6.5 Volt. Letztere Spannung blieb bis zum Schlufs des einstündigen Stromdurchgangs konstant.

Die Gesamtoberfläche der Anode betrug 126 qcm. Da die äufsere Fläche des Platinzylinders an der Wandung der Tonzelle anlag, so wurde bei der Elektrolyse nur die innere Fläche =

$\frac{126}{2} = 63$ qcm als die wirksame angesehen. Aus der auf 63 qcm angewendeten 2 Ampère betragenden Stromstärke berechnet sich die Stromdichte zu ungefähr 3.1 Ampère pro qdm.

Der Versuch wurde beendet, als die Anodenflüssigkeit nur noch schwach alkalisch auf Lackmus reagierte. An der Kathode verstärkt sich die Alkalität ganz bedeutend.

Läfst man die Anodenflüssigkeit, die nach Beendigung des Versuches ganz klar erscheint, einige Stunden stehen, so scheidet sich das Natriumparawolframat in den charakteristischen grofsen, triklinen Kristallen aus.

Analysen: a) 0.3978 g Substanz verloren beim Glühen 0.0558 g, entsprechend 14.02 % H_2O. — b) 0.5631 g Substanz verloren beim Glühen 0.0791 g, entsprechend 14.04 % H_2O.

2. Denselben Körper, aber in besserer Ausbeute, erhält man bei Anwendung der doppelten Stromdichte (6.2 Ampère pro qdm). Die Spannung betrug anfangs 10 Volt, später noch 7.0 Volt bei 4 Ampère.

Analyse: 0.4995 g Substanz verloren beim Glühen 0.0710 g, entsprechend 14.21 % H_2O.

3. Wird die Lösung im Kathodenraum stärker verdünnt, so ist die anfängliche Spannung höher, ungefähr 12 Volt, geht aber sehr bald wieder auf 7 Volt herunter, Stromstärke 2 Ampère, Stromdichte 3.1 Ampère pro qdm.

Analyse: 0.3415 g Substanz verloren beim Glühen 0.0476 g, entsprechend 13.93 % H_2O.

4. Bestimmung der Ausbeute. Theoretisch läfst sich die Ausbeute folgendermafsen berechnen:

Ist 0.23885 das elektrochemische Äquivalent für Na pro Ampèresekunde in mg,[1] d. h. wandern in 1 Sekunde bei 1 Ampère Stromstärke 0.23885 mg Na zu der Kathode, so läfst sich nach der Proportion $Na_2 : WO_3 = 0.23885 : x$ die in 1 Sekunde durch 1 Ampère an der Anode gebildete Wolframsäure rechnerisch bestimmen. Sie beträgt 1.20409 mg, für die Ampèrestunde also $60 \cdot 60 \cdot 1.20409$ mg = 4.33472 g WO_3.

Um aus Natriumwolframat (Na_2WO_4) Natriumparawolframat ($5Na_2O.12WO_3$) darzustellen, ist es nötig, zu $5Na_2WO_4$ noch $7WO_3$ zuzufügen. Nimmt man an, dafs zur Auflösung der in der Amp.-

[1] Vergl. Lüpke, Grundzüge der Elektrochemie, 3. Aufl., S. 45.

Stunde ausgeschiedenen Wolframsäure, unter Bildung von Parawolframat die gerade genügende Menge Na_2WO_4 vorhanden ist, so sind offenbar $7\,WO_3$ von $5\,Na_2WO_4$ gelöst worden. In dem Maſse, als die Menge der gebildeten Wolframsäure gröſser oder geringer ist, muſs auch die theoretische Ausbeute steigen oder fallen. Man hat daher für die Berechnung der Menge des in der Ampère-Stunde gebildeten Parawolframats folgende Proportion aufzustellen:

$$7\,WO_3 : 5\,Na_2O \cdot 12\,WO_3 \cdot 28\,H_2O = 4.33472 : x,$$

daraus berechnet sich:

$$x = 9.6028 \text{ g Natriumparawolframat pro Amp.-Stunde.}$$

Praktisch fällt die Ausbeute wesentlich geringer aus. Eine 1 : 1 verdünnte Natriumwolframatlösung wurde wie bei 1. elektrolysiert. Stromstärke 2 Amp., Spannung anfangs 8, später 6 Volt, Stromdichte 3.1 Amp. pro qdm. Nach einer Stunde wurde der Versuch unterbrochen. Die Anoden-Flüssigkeit war nur noch schwach alkalisch, nach und nach schied sich das Natriumparawolframat aus. Die erste Ausbeute betrug 2 g, durch Einengen der Lösung konnten noch weitere 2 g erhalten werden. Theoretisch müſsten sich, da 2 Amp. eine Stunde lang in Wirkung waren, 19.2 g des Salzes ausgeschieden haben. Die praktische Ausbeute berechnet sich daher zu ungefähr 20 %, sie hängt wesentlich vom Flüssigkeitsvolumen und von der Konzentration der elektrolysierten Lösung ab.

Analysen: a) 0.3564 g Substanz verloren beim Glühen 0.0504 g, entspr. 14.14 % H_2O. — b) 0.4591 g Substanz verloren beim Glühen 0.0644 g, entspr. 14.02 % H_2O. — c) 0.3586 g Substanz lieferten nach der SCHEELEschen Methode 0.2785 g oder 77.69 % WO_3. — d) 0.5820 g Substanz lieferten nach BERZELIUS' Methode 0.4504 g oder 77.38 % WO_3.

	Ber. für $5\,Na_2O.12\,WO_3.28\,H_2O$:	Gefunden:							
		I		II	III	IV			
WO_3	77.37	—	—	—	—	—	—	77.69	77.38
Na_2O	8.62	—	—	—	—	—	—	—	—
H_2O	14.01	14.02	14.04	14.21	13.98	14.14	14.02	—	—

5. Läſst man die Elektrolyse länger gehen, so wird die Anodenflüssigkeit allmählich neutral und schlieſslich reagiert sie sauer. Die saure Flüssigkeit scheidet erst bei längerem Stehen oder Kochen mit überschüssiger Säure WO_3 aus. Nach wochenlangem Stehen

im Exsikkator hatten sich in der Lösung oktaëderförmige Kristalle gebildet, die sich äufserst leicht in Wasser lösten. Ihre Lösung reagierte sauer und gab mit Säuren nur nach längerer Zeit einen Niederschlag. Kristallform und Verhalten in wässeriger Lösung sind Eigenschaften, die nur den Metawolframaten eigen sind.

Eine gleich weitgehende Verwandlung des Natriumwolframats wird erreicht, wenn man mit gröfserer Stromdichte bei entsprechend kürzerer Zeit arbeitet. So waren z. B. 50 g $Na_2WO_4.2H_2O$ bei ungefähr 12 Amp. Stromdichte pro qdm in $3^1/_2$ Stunden in Metawolframat übergeführt, wie aus dem Verhalten der Lösung gegen Lackmus und Säuren zu erkennen war. Die Stromstärke betrug hierbei 8.5 Amp., die Spannung 8.1 Volt. Die Temperatur des Elektrolyten war bis auf 60° gestiegen.

6. Wird die Lösung des Wolframats noch weiter elektrolysiert, so scheidet sich schliefslich Wolframsäurehydrat aus. Als bei einer Stromdichte von 6.3 Amp. pro qdm Tag und Nacht elektrolysiert wurde, hatte sich die Flüssigkeit im Anodenraum in einen dicken, gelben Brei verwandelt. Die Ausscheidung der Wolframsäure ist auch schon bedeutend früher zu erreichen, sofern die Anodenlösung in Ruhe bleibt und nicht umgerührt wird.

II. Elektrolyse einer Kaliumwolframatlösung.

Kaliumwolframat verhält sich völlig analog dem Natriumwolframat. Die Spannung betrug anfangs 8—10 Volt, nach kurzer Zeit nur noch 6 Volt, die Stromstärke 2 und 4 Amp. Die Ausbeute ist infolge der geringen Löslichkeit des Kaliumparawolframats etwas besser als bei Natriumwolframat.

Analysen: a) 0.4449 g Substanz verloren beim Glühen 0.6251 g, entspr. 5.64% H_2O. — b) 0.1828 g Substanz verloren beim Glühen 0.0108 g, entspr. 5.90% H_2O. — c) 0.3096 g Substanz verloren beim Glühen 0.0172 g, entspr. 5.55% H_2O. — d) 0.2580 g Substanz lieferten nach der Methode von Berzelius 0.2081 g oder 80.65% WO_3. — e) 0.3209 g Substanz lieferten nach Berzelius' Methode 0.2599 g oder 80.99% WO_3.

Ber. für $5K_2O.12WO_3.11H_2O$:		Gefunden:				
WO_3	80.68	—	—	—	80.65	80.99
K_2O	13.64	—	—	—	—	—
H_2O	5.73	5.64	5.90	5.55	—	—

Bei genügend langer Dauer der Elektrolyse oder durch gröfsere Stromstärke (8.0 Amp., 7—8.3 Volt) gelingt es auch hier, das nor-

male Salz in Metawolframat und schliefslich in Wolframsäure zu verwandeln.

III. Elektrolyse von Ammoniumwolframat.

Das normale Ammoniumwolframat ist in festem Zustande nicht bekannt. Löst man Wolframsäurehydrat in Ammoniak auf, so kristallisieren aus der Lösung sehr schnell gröfsere Mengen von Ammoniumparawolframat aus. Es ist jedoch anzunehmen, dafs bei starkem Überschufs an Ammoniak das normale Ammoniumwolframat in der Lösung vorhanden ist. Es wurde daher $WO_3 \cdot H_2O$ in viel Ammoniak gelöst und die von den ausgeschiedenen Kristallen abfiltrierte Flüssigkeit nach nochmaligem Ammoniakzusatz zur Elektrolyse verwendet.

1. Die Anordnung des Versuches war wieder dieselbe wie bei Kalium und Natrium. Die Stromdichte betrug ebenfalls 3.1 Amp. pro qdm.

Der geringen Leitfähigkeit des Ammoniaks entsprechend, betrug die Spannung bei 2 Amp. Stromstärke anfangs 14.5 Volt, sehr bald darauf noch 12 Volt. Die Ausbeute war nach einer Stunde äufserst gering.

2. Es wurde daher dieselbe Lösung mit einer Stromstärke von 4 Amp. (Stromdichte 6.2 Amp. pro qdm) elektrolysiert. Die Spannung hielt sich auf 22 Volt.

Die Lösung erwärmt sich sehr stark (65—70°) und die Anodenflüssigkeit wird durch die Tonzelle in den Kathodenraum hindurchgedrückt. Die Folge davon ist, dafs in dieser das Niveau der Lösung erheblich steigt. Es liegt hier ein Fall von Endosmose oder Kataphorese[1]) vor.

Die Ausbeute ist sehr reichlich, jedoch kann dieser Versuch nicht als einwandsfrei für das Verhalten einer Ammoniumwolframatlösung bei der Elektrolyse gelten. Zweifellos ist im vorliegenden Falle der hohen Temperatur die Bildung von Parawolframat zuzuschreiben. Das überschüssige Ammoniak wird beim Erwärmen der Flüssigkeit so schnell verdampft, dafs sich schon reichlich Parawolframat bildet, ehe noch durch den Strom eine bemerkenswerte Veränderung der Lösung herbeigeführt werden kann. Daraus erklärt sich auch die gute Ausbeute.

[1] Vergl. hierzu: Wiedemann, *Pogg. Ann.* 87, 321; 99, 177. — Tomasi, *Electrochimie* 1889, 38 ff. — Ostwald, *Elektrochemie* 1896 845 ff. — *Zeitschr. f. Elektrochem.*, IX. Jahrg., Nr. 36, 738.

3. Um eine primäre Einwirkung des Stromes zu ermöglichen, wurde deshalb die Versuchszelle in eine Kältemischung gesetzt und die Elektrolyse im übrigen genau so gestaltet wie bei 2. Nach einer Stunde reagierte die Lösung nur noch schwach alkalisch, der Ammoniakgeruch war aus der Anodenflüssigkeit verschwunden. Beim Stehen der bereits trüben Lösung schied sich das Ammoniumparawolframat sehr schnell in gröfseren Mengen aus.

Analysen: a) 0.2542 g Substanz hinterliefsen nach dem Glühen 0.2180 g oder 85.76 % WO_3. — b) 0.5937 g Substanz hinterliefsen nach dem Glühen 0.5085 g oder 85.65 % WO_3.

Ber. für $5(NH_4)_2O.12WO_3.11H_2O$:		Gefunden:	
WO_3	85.87	85.76	85.65
NH_3	5.25	—	—
H_2O	6.10	—	—

Die Darstellung des Ammoniummetawolframats gelang mir nicht, da die Flüssigkeit des Anodenraumes sehr bald vollständig durch den Strom in den Kathodenraum übergeführt worden war.

Durch vorliegende Untersuchungen findet die auf theoretischem Wege gewonnene Ansicht, dafs die normalen Wolframate bei der Elektrolyse unter Anwendung eines Diaphragmas in ihre sauren Salze übergehen und schliefslich unter WO_3 Ausscheidung zersetzt werden, ihre volle Bestätigung.

Eltzbacher schreibt in seiner Dissertation auf Seite 167: „Es ist aber nicht möglich, alles Na_2WO_4 an der Anode in $Na_{10}W_{12}O_{41}$ überzuführen, denn selbst nach achttägigem Stromdurchgang zeigten die Kristalle, die durch Eindampfen der Anodenflüssigkeit erhalten wurden, nicht die Zusammensetzung, die diesem Salz entspricht, es schien vielmehr immer ein Gemisch von Na_2WO_4 und $Na_{10}W_{12}O_{41}$. Dafs Metawolframat nicht bei der Elektrolyse entstanden war, konnte mit Sicherheit festgestellt werden.“ Nach meinen Untersuchungen kann die Ansicht Eltzbachers in dieser allgemeinen Fassung nicht zu Recht bestehen, denn es geht aus den vorstehend mitgeteilten Versuchen hervor, dafs sich sogar Metawolframat bildet, was nur eintreten kann, wenn alles normale Salz in Parawolframat übergegangen ist. Die Tatsache, dafs Eltzbacher kein reines Parawolframat erhielt, ist wohl darauf zurückzuführen, dafs er entweder nur mit sehr geringer Stromstärke elektrolysierte oder aber, und

das ist das wahrscheinlichere, daſs er die Lösung, in der normales und Parawolframat enthalten war, zu stark eindampfte, wodurch beide Salze neben einander zur Ausscheidung kamen.

Da die Elektrolyse des reinen normalen Salzes ein mehr oder weniger negatives Resultat ergab, so versuchte ELTZBACHER durch Zusatz von Säuren die Wirkung des Stromes zu steigern, z. B. durch HNO_3, HCl, Essigsäure und Phosphorsäure. Damit erfährt aber die Vorbedingung seiner Versuche, daſs normales Salz bei der Elektrolyse zur Verwendung kommt, eine Änderung, denn säuert man Natriumwolframat z. B. mit Essigsäure an, so entsteht Natriumparawolframat.[1] Dieses hat ELTZBACHER elektrolysiert, aber nicht normales Salz.

In der essigsauren Lösung von Natriumwolframat befindet sich neben Parawolframat auch Natriumacetat, denn die Essigsäure tritt an die Stelle der zur Parawolframatbildung benötigten Wolframsäure. Beim Stromdurchgang wird das Parawolframat allmählich in Metawolframat verwandelt, während das Acetat in CO_2 und Äthan zerfällt. Es wird daher, bei nicht zu langer Dauer, kein Wolframsäure-Niederschlag entstehen, wie ELTZBACHER auch beobachtete. Das änderte sich jedoch, wenn Salpetersäure oder Salzsäure verwendet wurde. In beiden Fällen entstand ein starker Niederschlag von WO_3. In den betreffenden Lösungen war sicherlich Natriumparawolframat und wahrscheinlich auch schon etwas Metawolframat, da die Lösungen schwach sauer reagierten, neben NaCl bezw. $NaNO_3$ enthalten. Bei der Elektrolyse müſste das Parawolframat zunächst in Metawolframat übergehen, wie bei der essigsauren Lösung geschehen war; dazu kommt es jedoch gar nicht, wie aus folgender Betrachtung hervorgeht. Das in der Lösung gleichzeitig vorhandene Natriumnitrat wird durch den elektrischen Strom in Na und NO_3 gespalten. Da Anode und Kathode durch ein Diaphragma voneinander getrennt sind, so wird im Kathodenraum die Flüssigkeit alkalisch werden, während sich im Anodenraum freie Salpetersäure bildet. Diese freie Säure ist es, die das Parawolframat unter Abscheidung von Wolframsäure zersetzt, noch ehe es zur Bildung von Metawolframat kommt. Bei Essigsäure muſste sich die Reaktion anders gestalten, da dort nur die wenig dissoziierte Kohlensäure entstand. Wie die Nitrat enthaltende Lösung des Natriumwolframats, verhält sich auch die Chlorid enthaltende.

---

[1] Vergl. v. KNORRE, *Journ. prakt. Chem.*, Neue Folge 27 (1883), 84. 88.

Nur ist es hier nicht die Salzsäure, sondern das freie Chlor, das zersetzend wirkt. Den Beweis für diese Ansicht hat ELTZBACHER selbst geliefert, indem er durch Einleiten von Chlor in eine angesäuerte Wolframsalzlösung Wolframsäure zur Abscheidung brachte.

Es sei hier folgender Versuch erwähnt, den Verfasser ohne Kenntnis der ELTZBACHERschen Untersuchungen ausgeführt hat. Gibt man während der Elektrolyse z. B. des Natriumwolframats zu der Kathodenflüssigkeit von Zeit zu Zeit einige Tropfen Salzsäure, so entsteht an der Einfallstelle ein weifser, käsiger Niederschlag, der sich unter Blaufärbung sehr bald wieder auflöst. Auch die blaue Färbung der Kathodenlösung hält nicht lange an. Aus dem Anodenraum dagegen steigen allmählich grüngelbe Chlordämpfe empor und ein dicker Bodensatz von kristallinischem Parawolframat bildet sich in der Tonzelle. Die Wirkung des Stromes ist hier dieselbe wie bei dem entsprechenden Versuche ELTZBACHERS, nur bringt das Chlor dieses Mal keine WO_3, sondern, weil es auf normales Salz einwirkt, erst Parawolframat zur Abscheidung. Die Blaufärbung, die auch ELTZBACHER beobachtete, entsteht durch die reduzierende Wirkung des an der Kathode entwickelten Wasserstoffs.

Bei der Elektrolyse einer phosphorsauren Lösung von Wolframat können die Betrachtungen über die salz-, salpeter- und essigsauren Lösungen keine Gültigkeit haben, da im ersteren Falle kein Para- oder Metawolframat entsteht, sondern komplexe Phosphorwolframsalze gebildet werden. Die Wirkung des Stromes wird hier in der Zersetzung dieser komplexen Verbindungen bestehen. Da ELTZBACHER die Phosphorsäure in starkem Überschufs in der Lösung hatte, so wurde die ausgeschiedene Wolframsäure teilweise wieder zu komplexem Salze aufgelöst, woraus sich die bei diesem Versuche geringere Ausbeute an WO_3 erklären läfst.

Der experimentelle Teil der vorliegenden Arbeit wurde im elektrochemischen Laboratorium der Königlichen Technischen Hochschule zu Berlin in der Zeit von Januar 1902 bis September 1903 ausgeführt.

Meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. G. v. KNORRE, spreche ich auch an dieser Stelle meinen aufrichtigsten Dank für seine wertvollen Ratschläge und die liebenswürdige und bereitwillige Unterstützung bei der Ausführung der vorliegenden Arbeit aus.

Besonderen Dank schulde ich auch Herrn Assistenten Dr. FR. PETERS, sowie Herrn Dr. FR. KRÜGER für das der Arbeit stets entgegengebrachte lebhafte Interesse. Herrn Assistenten Dr. K. ARNDT danke ich für Auskunft über einige Fragen aus seinem Spezialgebiet.

Bei der Redaktion eingegangen am 5. Dezember 1903.

Über die Reduktion von Alkalijodaten und -chloraten mit Hydrazinsulfat.

Von

MAX SCHLÖTTER.

I. Reduktion von Kaliumjodat.

Über die Einwirkung von Hydrazinsulfat auf Jodsäure liegt bereits eine Mitteilung von E. RIEGLER[1] vor im Zusammenhang mit einer gasvolumetrischen Bestimmung des Formaldehyds.

RIEGLER gibt für diese Reaktion folgende Gleichung:

$$5(N_2H_4.H_2SO_4) + 4HJO_3 = 5N_2 + 12H_2O + 5H_2SO_4 + 4J.$$

Demnach scheint es, als ob die Reaktion des Hydrazinsulfats auf Jodsäure bereits mit der Ausscheidung von Jod ihr Ende erreicht hätte.

Machen wir einen Versuch, indem wir zu einer Jodsäure- oder Jodatlösung von bestimmten Gehalt das aus obiger Gleichung für vorliegende Jodsäuremenge zu berechnende Hydrazinsulfat hinzufügen, so bemerken wir sofort die Ausscheidung von Jod.

Die Menge desselben kann durch Titration mit $^1/_{10}$ *n* Natriumthiosulfatlösung ermittelt werden. Wir können so feststellen, dafs bei verschiedenen Versuchen verschiedene von Konzentration, Zeit und Temperatur abhängige Mengen freies Jod auftreten, die einem Grenzwert zuzustreben scheinen.

[1] *Zeitschr. analyt. Chem.* **40**, 92.

Nach Beendigung der vorliegenden Untersuchungen wurde ich durch ein Referat (*Z. anorg. Chem.* **36**, 127) auf eine zweite Arbeit von RIEGLER aufmerksam (*Zeitschr analyt. Chem.* **41**, 413), in der gelegentlich einer gasvolumetrischen Bestimmung der Alkalien mit Jodsäure die Reduktion der Jodate mit Hydrazinsulfat bis zur Jodwasserstoffsäure fortgeführt ist.

Versuche:

5 g Kaliumjodat wurden in 250 ccm Wasser gelöst, davon wurden je 10 ccm entsprechend 0.2 g KJO_3 mit Wasser auf 100, 150 und 200 ccm verdünnt. Zu jeder dieser Lösungen flossen aus einer Bürette 50 ccm = 0.3 g Hydrazinsulfat zu. Das ausgeschiedene Jod wurde sofort mit $^1/_{10}$ *n* Natriumthiosulfatlösung zurücktitriert und zwar wurden verbraucht bei der Verdünnung auf

100	150	200 ccm
4.85	3.7	3.6 ccm $^1/_{10}$ *n* $Na_2S_2O_3$.

Bei einer zweiten Versuchsreihe wurden die Konzentrationsänderungen beibehalten. Die Menge des durch Hydrazinsulfat ausgeschiedenen Jods wurde aber erst nach 15 Minuten zurücktitriert. Dabei wurden verbraucht bei

100	150	200 ccm
1.0	0.4	0.3 ccm $^1/_{10}$ *n* $Na_2S_2O_3$.

Einen ähnlichen Einflufs wird wohl eine Temperaturerhöhung im Gefolge haben.

Kehren wir die Versuchanordnung um und lassen in Hydrazinsulfatlösung Jodat- oder Jodsäurelösung tropfenweise einfliefsen, so beobachten wir aufser dem Auftreten eines farb- und geruchlosen Gases (nämlich Stickstoff) wohl momentan eine schwache Braunfärbung der Lösung, herrührend von ausgeschiedenem Jod, die aber beim Umschütteln wieder verschwindet. Setzen wir Stärke hinzu, so tritt keine oder nur sehr schwache Blaufärbung auf. Dies beweist also, dafs die Reaktion nicht bei der Jodausscheidung stehen bleibt, sondern dafs sie bis zur Jodwasserstoffsäurebildung fortschreitet im Sinne der Gleichung:

$$4J + H_2N - NH_2 = 4HJ + N_2.$$

Übrigens beobachteten bereits Curtius und Schulz,[1] dafs die Einwirkung des Jods auf Hydrazinhydrat im Sinne obiger Gleichung verläuft und R. Stolle,[2] benutzte dieses Verhalten zur titrimetrischen Bestimmung von Hydrazinhydrat und -salzen, indem er volumetrische Jodlösung unter Zusatz von Monokalium- oder Natriumkarbonat in die Hydrazinlösung einfliefsen liefs.

[1] *Journ. prakt. Chem.* **42**, 539.

[2] *Journ. prakt. Chem.* **66**, 332.

Es lag nahe, diese Verhältnisse auch gewichtsanalytisch zu untersuchen.

Zu diesem Zweck benutzte ich Kaliumjodat von folgender Zusammensetzung:

	0.02 % H_2O		
berechnet	18.29 „ K	gefunden	18.34 % K
	81.69 „ JO_3		81.64 „ JO_3

Die Prüfung auf Reinheit der angewandten Substanz erstreckte sich auf die Bestimmung des Kaliums- und Jodatgehaltes, nachdem der Wassergehalt des Salzes durch mehrstündiges Trocknen bei 100—120° zu 0.02 % festgestellt war.

Zur Kaliumbestimmung wurden 10 g Kaliumjodat in einem 500 ccm Kolben gespült und mit konzentrierter Salzsäure zersetzt. Hierauf wurde der Kolben bis zur Marke gefüllt und 20 ccm dieser Lösung entsprechend 0.4 g KJO_3 wiederholt im Porzellanschälchen mit Salzsäure eingedampft, ehe Platinchlorwasserstoffsäure zur Fällung des Kaliums der Lösung zugesetzt wurde. Nach der üblichen Behandlung des Kaliumplatinchlorids erhielt ich einen Niederschlag von:

1.	0.4553 g K_2PtCl_6	entspr.	34.95 % KCl
2.	0.4548 g K_2PtCl_6	„	34.90 „ KCl
3.	0.4564 g K_2PtCl_6	„	35.02 „ KCl
		Mittel:	34.95 % KCl = 18.34 % K.

Der Jodatgehalt wurde in der bekannten Weise durch Zersetzen des jodsauren Salzes mit Salzsäure bei Gegenwart von Kaliumjodid und Titration des ausgeschiedenen Jods mit $^1/_{10}$ *n* Natriumthiosulfatlösung bestimmt.

Ich löste 10 g Kaliumjodat in 500 ccm Wasser und entnahm dieser Lösung 10 ccm = 0.2 g KJO_3 zur Jodatbestimmung und zwar wurden dabei verbraucht:

1.	55.8 ccm $^1/_{10}$ *n* $Na_2S_2O_3$	entspr.	99.5 % KJO_3
2.	56.0 ccm $^1/_{10}$ *n* $Na_2S_2O_3$	„	99.86 „ KJO_3
3.	56.3 ccm $^1/_{10}$ *n* $Na_2S_2O_3$	„	100.4 „ KJO_3
		Mittel	99.92 % KJO_3

Nachdem ich mich von der Reinheit der zur Verwendung gelangenden Substanz überzeugt hatte, ging ich zu den Reduktionsversuchen über.

Zu denselben benutzte ich, wie bei der Reduktion der Bromate mit Hydrazinsulfat den FRESENIUS-WILLschen Apparat. In das Zersetzungskölbchen gab ich die der zu reduzierenden Substanz entsprechende Menge Hydrazinsulfat, nämlich 0.5 g in Wasser gelöst, in das zweite Kölbchen Natriumhydroxydlösung zur Absorption etwa entweichender Jodwasserstoffsäure.

Aus einer Pipette, die in dem das Zersetzungskölbchen verschliefsenden Gummistopfen safs, liefs ich in die Hydrazinsulfatlösung in der Kälte tropfenweise 20 ccm Kaliumjodatlösung einfliefsen, die der zur Bestimmung des Jodatgehaltes der Substanz verwandten Lösung entnommen waren. Die beim Einfallen jedes Tropfens entstandene Braunfärbung verschwand nach dem Umschütteln wieder. Nachdem die abgemessene Menge zugeflossen und die Lösung entfärbt war, spülte ich den Inhalt beider Kölbchen wieder gesondert in je ein Becherglas und versetzte die Natriumhydroxydlösung nach dem Neutralisieren mit Salpetersäure mit Silbernitrat. Es wurde weder eine Fällung noch eine Trübung erhalten, demnach war keine Jodwasserstoffsäure übergegangen.

Die Reaktionsflüssigkeit versetzte ich in der Wärme mit Silbernitrat und Salpetersäure unter Umrühren, um das Zusammenballen des Silberjodidniederschlages zu beschleunigen, und filtrierte. Ich brauche nicht besonders darauf hinzuweisen, dafs die Menge der zugesetzten konzentrierten Salpetersäure so reichlich zu bemessen ist, dafs sie zur Oxydation des nicht zur Reduktion verwandten überschüssigen Hydrazinsulfats ausreicht; auch brauche ich nicht besonders zu erwähnen, dafs das Auswaschen des Niederschlags erhöhte Sorgfalt erheischt, da das im Überschufs vorhandene Silbernitrat sich mit der aus dem Hydrazinsulfat stammenden Schwefelsäure zu schwer löslichem Silbersulfat umsetzt.

Bei Anwendung von 20 ccm Kaliumjodatlösung entsprechend 0.4 g KJO_3 sollten nach der Reduktion 0.4387 g AgJ entsprechend 59.26 % J erhalten werden.

Gefunden wurden:

1. 0.4390 g AgJ entspr. 59.30 % J
2. 0.4385 g AgJ „ 59.23 „ J
3. 0.4384 g AgJ „ 59.22 „ J

Demnach beträgt die Differenz zwischen der gefundenen und berechneten Silberjodidmenge ± 0.3 mg AgJ entspr. ± 0.04 % J.

II. Reduktion von Kaliumchlorat.

Die Reduktion der Bromate und Jodate mit Hydrazinsulfat erfolgte so rasch und glatt, dafs es mir eines Versuches wert erschien, die der Chlorate mit demselben Reduktionsmittel zu erreichen, dies umsomehr, als für quantitative Analysen Zinkstaub hier fast allein als Reduktionsmittel in Frage kommt.

In Verfolgung der analytischen Untersuchungen benutzte ich Kaliumchlorat von folgender Zusammensetzung:

berechnet	31.93 % K = 60.85 % KCl	gefunden	61.0 % KCl
	68.07 „ ClO_3		68.05 „ ClO_3

Bei der Prüfung des Salzes auf Reinheit verfuhr ich wie beim Jodat. Ich erhielt bei der Kaliumbestimmung mit 0.4 g angewandter Substanz einen Niederschlag von:

1.	0.3982 g K_2PtCl_6	entspr.	61.0 % KCl
2.	0.3984 g K_2PtCl_6	„	61.1 „ KCl
3.	0.3081 g K_2PtCl_6	„	60.9 „ KCl
		Mittel	61.0 % KCl

Die Chloratbestimmung wurde im Bunsenschen Apparat ausgeführt. Das durch das entwickelte Chlor aus Kaliumjodid freigewordene Jod wurde mit $^1/_{10}$ *n* Natriumthiosulfatlösung titriert und zwar wurden verbraucht bei Anwendung von 0.2 g $KClO_3$.

1.	97.8 ccm $^1/_{10}$ $Na_2S_2O_3$	entspr.	99.9 % $KClO_3$
2.	97.9 ccm $^1/_{10}$ $Na_2S_2O_3$	„	100.0 „ $KClO_3$
		Mittel	99.95 % $KClO_3$

Was die Ausführung der Reduktion betrifft, so blieb sie dieselbe wie beim Kaliumjodat, nur konnte hier, da die Reduktion weitaus träger verläuft wie dort, sofort mit den anzuwendenden 20 ccm = 0.4 g $KClO_3$ (10 g in 500 ccm H_2O gelöst) die entsprechende Hydrazinsulfatlösung (0.8 g) in das Zersetzungskölbchen des Will-Freseniusschen Apparates gegeben werden. Eine Gasentwickelung, die auf das Eintreten der Reaktion hindeutet, war beim Zusammentreffen der Lösungen nicht zu beobachten. Es schien selbst beim Erhitzen keine Einwirkung der beiden Salze aufeinander stattzufinden. Ich kochte deshalb längere Zeit, das Merkmal der Reduktion, Entwickelung von Stickstoff, war dabei natürlich nicht mehr

wahrzunehmen. Nach Unterbrechung des Kochens war aber immer noch keine Gasentbindung zu beobachten. Um sicher zu gehen, daſs, wenn Reduktion überhaupt eingetreten, dieselbe auch beendet ist, kochte ich neuerdings längere Zeit. Hierauf spülte ich den Inhalt der beiden Kölbchen gesondert in Bechergläser, neutralisierte die Natriumhydroxydlösung mit Salpetersäure, gab zu beiden Lösungen Silbernitrat unter Zusatz von Salpetersäure und erwärmte. Im Absorptionskölbchen wurde kein Niederschlag erhalten, der von der Lösung des Zersetzungskölbchens herrührende wurde filtriert und wie üblich weiter behandelt. Bei Anwendung von 20 ccm = 0.4 g $KClO_3$ erhielt ich einen Niederschlag von 0.4551 g AgCl, entsprechend 28.1 % Cl. Gegen die berechneten 0.46776 g AgCl, entsprechend 28.91 % Cl, ergibt dies eine Differenz von 0.8 % Cl. Dies veranlaſste mich, das Filtrat des Silberchloridniederschlags auf noch nicht reduziertes Chlorat zu prüfen. Ich gab zum Filtrat schweflige Säure, hierauf konzentrierte Salpetersäure, um die nicht zur Reduktion verbrauchte schweflige Säure zu oxydieren, und erhitzte. Tatsächlich erhielt ich nochmals eine Fällung von Silberchlorid. Die Reduktion war demnach beim ersten Versuch noch nicht beendet.

Ich wiederholte die Versuche und kochte 2—3 Stunden. Die Resultate, die sich hierbei ergaben, mögen folgen:

1.	0.4670 g	AgCl	entspr.	28.87 %	Cl
2.	0.4690 g	AgCl	„	28.98 „	Cl
3.	0.4674 g	AgCl	„	28.89 „	Cl
4.	0.4680 g	AgCl	„	28.92 „	Cl
5.	0.4676 g	AgCl	„	28.90 „	Cl
6.	0.4680 g	AgCl	„	28.92 „	Cl

Wenn auch die Reduktion der Chlorate mit Hydrazinsulfat quantitativ verläuft, wie durch die angeführten Versuche bewiesen ist, so vermag infolge der trägen Reaktion Hydrazinsulfat den Zinkstaub mit seinen vielen Nachteilen wahrscheinlich doch nicht zu verdrängen. Ich versuchte durch Anwendung der mehrfachen Hydrazinsulfatmenge — bis zu 3 g — die Reduktionsdauer abzukürzen, aber mit negativem Resultat. Bei Anwesenheit von viel Schwefelsäure fand ich es zweckmäſsig, dieselbe vor der Fällung mit Silbernitrat mit Bariumnitrat zu beseitigen.

Auf eine briefliche Mitteilung des Herrn W. Rudolph hin versuchte ich das Chlorat in das leicht zu reduzierende Jodat durch

Erhitzen mit Jod bei Gegenwart von Salpetersäure überzuführen. Nach meinen Untersuchungen hierüber, von denen später berichtet werden soll, ist eine quantitative Überführung ausgeschlossen.

Ergebnis:

Jodate und Chlorate lassen sich durch Hydrazinsulfat quantitativ reduzieren.

Bei Jodaten ist die Reduktion fast eine momentane, bei Chloraten erfordert sie mehrstündiges Kochen.

Bernburg, Ende November 1903.

Bei der Redaktion eingegangen am 1. Dezember 1903.

Über die Bestimmung des Atomgewichts seltener Erden.

Von

WILHELM WILD.

I. Durch Titration.

Bei der Zerlegung der Gemische seltener Erden der Didym- und Yttriumgruppe ist es, neben der spektroskopischen Prüfung, bekanntlich von besonderer Wichtigkeit, durch die Bestimmung des mittleren Atomgewichts der jeweiligen Fraktionen den Fortschritt der Fraktionierung zu verfolgen. Es ist zwar für diese Bestimmungen der mittleren Atomgewichte keine so hohe Genauigkeit erforderlich, wie man sie bei Ermittelung der Atomgewichte reiner Elemente anstrebt, indessen ist auch hierbei eine ziemliche Genauigkeit deshalb unerläfslich, weil vielfach, wie z. B. bei Didym und Samarium, Erbium und Ytterbium die Atomgewichte der reinen Substanzen ziemlich nahe beieinander liegen und die Differenzen der Atomgewichte zweier benachbarter Fraktionen natürlich weit geringer sind. Andrerseits ist es bei diesen Bestimmungen eine Hauptsache, sie möglichst rasch und ohne viel Mühe ausführen zu können, was sofort einleuchtet, wenn man bedenkt, dafs meistens zu einer annähernd vollständigen Trennung Hunderte von Fraktionen auszuführen sind.

Da nun die fast ausschliefslich angewandte, einzig zuverlässige gewichtsanalytische Bestimmungsmethode von BUNSEN,[1] die auf der Überführung des Sulfats in Oxyd oder des Oxyds in Sulfat beruht, zur sorgfältigen Ausführung immerhin mehrere Stunden erfordert, sah sich KRÜSS veranlafst, nach einer mafsanalytischen Methode zur Bestimmung des Atomgewichts zu suchen. Gemeinschaftlich mit LOOSE[2] arbeitete er eine Methode aus, wonach das Oxyd der zu

[1] *Ann. Chem. Pharm.* **137**, 29.
[2] *Z. anorg. Chem.* **4**, 161.

untersuchenden Erde in Säure gelöst, die möglichst neutralisierte Lösung mit titrierter Oxalsäure in möglichst geringem Überschufs gefällt und der Überschufs der Säure im Filtrat mit Kaliumpermanganat zurücktitriert wird. Leider sind die auf diese Weise erhaltenen Resultate aus leicht ersichtlichen Gründen wenig befriedigend. Bei der Fällung der Erdsalze mit freier Oxalsäure werden entsprechende Mengen Mineralsäure frei, die auf die Oxalate lösend wirken, und zwar auf die verschiedenen Erden in verschiedenem Grade. Ferner können die Niederschläge teilweise Mineralsäure anstatt Oxalsäure gebunden behalten. Beide Fehlerquellen wirken in gleicher Richtung, man findet den Oxalsäureverbrauch zu niedrig, folglich das Atomgewicht zu hoch. In der Tat stimmen die so ermittelten Werte nicht ohne weiteres mit den gewichtsanalytischen überein, sondern es wird erst nach Multiplikation mit dem empirischen Faktor $^{16}/_{17}$ eine annähernde Übereinstimmung erzielt. Indessen bleiben auch dann noch häufig, selbst bei Krüss' eigenen Bestimmungen, gröfsere Differenzen bestehen, die bald über, bald unter dem gewichtsanalytisch ermittelten Wert liegen und bei Ytterbium- und stark ytterbiumhaltigen Materialien so hoch werden, dafs in diesem Fall die Methode völlig versagt. Krüss erhielt z. B.

bei einem Yttriumpräparat titrimetrisch 88.7, gewichtsanalytisch 92,
„ „ Ytterbiumpräparat „ 199.7, „ 173.

Eine Änderung der Methode von Krüss in der Weise, dafs an Stelle freier Oxalsäure ein oxalsaures Salz, z. B. oxalsaures Kali, verwendet wird, ist deshalb nicht möglich, weil in diesem Fall der Niederschlag teilweise Doppelsalze der Erdoxalate mit Alkalioxalat enthält, also zu viel Oxalsäure ausfällt.

Infolge dieser Unsicherheit, die der Krüssschen Titriermethode anhaftet, hat sich dieselbe auch nicht einzubürgern vermocht, und wir finden ihre Verwendung niemals bei anderen Forschern angegeben.

Bei Gelegenheit der Fraktionierung gröfserer Mengen Yttererden, die in neuerer Zeit für elektrolytische Glühkörper Verwendung finden, arbeitete ich eine Titriermethode aus, die einerseits bequem und schnell ausführbar ist, andrerseits genaue, mit der gewichtsanalytischen übereinstimmende Resultate liefert.

Um die Titriermethode der bewährten gewichtsanalytischen Methode möglichst anzupassen, suchte ich die Schwefelsäuremenge zu bestimmen, die zur Überführung des Oxyds in neutrales Sulfat erforder-

lich ist. Ich fand, dafs die Oxyde der seltenen Erden im engeren Sinne, also des Lanthans, Didyms, Samariums, Yttriums, Erbiums, Ytterbiums etc. sämtlich leicht selbst in stark verdünnter Schwefelsäure (z. B. $^1/_{10}$ normal) gelöst werden. Nur die hier nicht in Betracht kommenden, aber auch häufig als seltene Erden bezeichneten Oxyde des Zirkons, Thoriums, Titans, Cers, also der vierwertigen Elemente, bleiben ungelöst. Ferner reagieren die normalen Sulfate der erstgenannten dreiwertigen seltenen Erden neutral, da ja bekanntlich die Hydrate derselben ziemlich starke Basen sind. Es lag daher nahe, die Oxyde der seltenen Erden in einem Überschufs titrierter Schwefelsäure zu lösen, den Überschufs mit Natronlauge zurückzutitrieren und etwa die beginnende Ausscheidung von Hydrat als Endpunkt der Reaktion anzusehen; dies geht indessen nicht an, weil, noch bevor völlige Neutralität eintritt, durch die einfallende Natronlauge teilweise Erdhydrat ausfällt, welches sich nicht genügend rasch in der noch vorhandenen Säure löst. Es kommt also darauf an, die Erde aus der Lösung zunächst quantitativ auszufällen, ohne gleichzeitig die Azidität der Lösung zu ändern. Ich fand hierfür geeignete Fällungsmittel in den oxalsauren Salzen, z. B. oxalsaures Kali, oxalsaures Natron. Dieselben fällen, wovon man sich leicht überzeugen kann, die Erde quantitativ aus, die Filtrate der Niederschläge geben mit Alkalien keine weitere Fällung. Besondere Anforderungen sind an den Niederschlag nicht zu stellen, abgesehen davon, dafs derselbe neutrale Zusammensetzung haben mufs, d. h. dafs sämtliche Valenzen der Erde an Säureradikale gebunden sind. Während z. B. bei der gewichtsanalytischen Methode von Gibbs[1] und der mafsanalytischen von Krüss das ausfallende Oxalat genau der Zusammensetzung $R_2(C_2O_4)_3$ entsprechen mufs, könnte hier der Niederschlag teilweise das Radikal der Schwefelsäure an Stelle der Oxalsäure enthalten, oder es könnte, wie es tatsächlich der Fall ist, ein Doppeloxalat mit oxalsaurem Kali ausfallen, ohne dafs dadurch das Resultat geändert wird.

Zur experimentellen Entscheidung der Frage, ob durch die Fällung die Azidität der Lösung ungeändert bleibt, schlug ich folgenden Weg ein. Ich stellte durch mehrmaliges Umkristallisieren völlig neutrale Sulfate der verschiedenen Erden her. Je 1 g derselben wurde in neutralem Wasser gelöst, mit neutraler Kaliumoxalatlösung gefällt und filtriert. In jedem Fall wurde das Filtrat

[1] *Am. Chem. Journ.* 15, 547.

nach Zusatz von Phenolphtalein durch den ersten Tropfen Natronlauge rosa gefärbt, war also völlig neutral geblieben. Da aber bei der praktischen Bestimmung die Fällung mit Kaliumoxalat nicht in neutraler, sondern in einer etwas freie Schwefelsäure enthaltenden Lösung erfolgt, habe ich eine zweite Versuchsreihe angestellt in der Weise, dafs zu je 1 g in neutralem Wasser gelösten Sulfats 20 ccm titrierter $^1/_{10}$ *n* Schwefelsäure zugesetzt, dann mit neutralem Kaliumoxalat ausgefällt und mit $^1/_{10}$ *n* Natronlauge zurücktitriert wurde. In jedem Fall waren hierzu genau 20 ccm $^1/_{10}$ *n* Lauge erforderlich, die Voraussetzung für das Verfahren also erfüllt. Hierbei zeigte sich aber weiter, dafs die Filtration der Flüssigkeit völlig entbehrt werden kann; der in der Flüssigkeit suspendierte, übrigens nach kurzer Zeit sich absetzende Niederschlag wird durch Natronlauge nicht zersetzt und hindert auch die Erkennung des Eintritts der Rotfärbung in keiner Weise. Der Endpunkt der Reaktion ist ausgezeichnet scharf, genau wie bei der Titration von Oxalsäure mit Natronlauge.

Die Voraussetzungen für ein brauchbares Titrierverfahren sind hiermit gegeben. Zur Ausführung löst man eine kleine Menge, z. B. 0.1 g des Oxyds, welches zweckmäfsig durch starkes Ausglühen des aus saurer Lösung mit Oxalsäure heifs ausgefällten Oxalats hergestellt wird, weil es dann in sehr fein verteilter und darum leicht löslicher Form erhalten wird, in einer genau gemessenen Menge, z. B. 30—40 ccm, $^1/_{10}$ *n* Schwefelsäure unter Erhitzen auf, fügt etwa 5 ccm Kaliumoxalatlösung (1 : 5) zu und titriert mit $^1/_{10}$ *n* Natronlauge unter Verwendung von Phenolphtalein als Indikator zurück.

Die Kaliumoxalatlösung mufs selbstverständlich auf Neutralität geprüft sein.

Bezeichnet *m* das Gewicht der angewandten Menge Substanz in Gramm, *n* die Anzahl der verbrauchten ccm $^1/_{10}$ *n* Schwefelsäure, *R* das gesuchte Atomgewicht, so gilt unter Berücksichtigung des Faktors $\frac{SO_3}{2} = 0.004$ folgende Gleichung

$$R_2O_3 : 3SO_3 = m : 0.004\,n$$

$$\text{folglich } R_2O_3 = \frac{3SO_3\,m}{0.004\,n} = \frac{240\,m}{0.004\,n}$$

$$R = 30000\,\frac{m}{n} - 24.$$

Beim Vergleich dieser Methode mit der gewichtsanalytischen habe ich für eine Anzahl sehr reiner, wenn auch nicht absolut reiner Substanzen folgende Zahlen erhalten.

	gewichtsanalytisch	maſsanalytisch
Lanthanoxyd	139.0	139.2
Neodymoxyd	143.0	143.3
Samariumoxyd	150.1	149.8
Yttriumoxyd (schwach erbiumhaltig)	92.5	92.6
Erbiumoxyd	165.9	165.9
Ytterbiumoxyd	173.0	172.8

Die erzielte Übereinstimmung ist eine gute und für gewöhnlich völlig ausreichende, die Titration ist aber so scharf, daſs man bei sorgfältigem Einstellen der Lösungen sicherlich noch eine gröſsere Genauigkeit erzielen könnte, denn die obigen Bestimmungen wurden unter ungünstigen Verhältnissen ausgeführt insofern, als die mir hierfür zur Verfügung stehende analytische Wage älterer Konstruktion fortwährenden Erschütterungen von Maschinen ausgesetzt war und nur Wägungen bis zur 3. Dezimale gestattete.

Es ist selbstverständlich, daſs anstatt mit Kaliumoxalat die Fällung auch mit einer genau gemessenen Menge titrierter Oxalsäure, deren Menge bei der Berechnung zu berücksichtigen wäre, vorgenommen werden könnte. Die Verwendung des neutralen Kaliumoxalats empfiehlt sich insofern, als die Menge dieses Zusatzes nicht genau abgemessen werden muſs. Da wie erwähnt, auch die Filtration des Niederschlages unnötig ist, läſst sich die ganze Bestimmung in wenigen Minuten ausführen.

Es sei noch erwähnt, daſs bei der Wiedergewinnung des verwendeten Oxyds besondere Sorgfalt auf die Entfernung des in demselben vorhandenen Alkalis zu legen ist. Ich fand, daſs auch bei Fällung mit freier Oxalsäure, wenn Alkalien in Lösung sind, die Niederschläge etwas Alkali enthalten; erst durch wiederholtes Ausglühen, Auswaschen, Lösen und Fällen werden die Alkalien völlig entfernt.

II. Durch Gewichtsanalyse.

Über die gewichtsanalytische Bestimmungsmethode des Atomgewichtes seltener Erden möchte ich einige kurze Bemerkungen machen, die sich auf die in neuerer Zeit von Brauner und Pavlicek[1]

[1] *Proc. Chem. Soc.* 17, 63.

aufgeworfene Frage der Neutralität der dabei erhaltenen Sulfate beziehen.

Von den von BUNSEN angegebenen beiden Wegen, der Überführung des Sulfats in Oxyd oder des Oxyds in Sulfat wird man im allgemeinen den letzteren vorziehen, da zur völligen Zersetzung der Sulfate durch Glühen eine sehr hohe Temperatur gehört. KRÜSS[1] hat hierfür genauere Ausführungsbestimmungen gegeben, wonach das durch Lösen in Salzsäure und Abrauchen mit Schwefelsäure erhaltene Sulfat zur völligen Entfernung der freien Säure 6 Stunden auf 360° erhitzt wird. BRAUNER und PAVLICEK haben nun gefunden, dafs diese Methode bei Bestimmung des Atomgewichts des Lanthans nicht genau ist, indem das Sulfat mehr oder weniger sauer bleibt. Demgegenüber wies JONES[2] darauf hin, dafs es lediglich auf die Erhitzungstemperatur ankommt, was durch meine Versuche bestätigt wird.

Nachdem ich gefunden hatte, dafs die neutralen, durch wiederholtes Umkristallisieren erhaltenen Sulfate durch Kaliumoxalat als völlig neutrales Oxalat gefällt werden, besafs ich ein Mittel, dies zu prüfen. Ich fand, dafs in der Tat, wenn man nach der Vorschrift von KRÜSS verfährt, also die Temperatur auf 360° hält, nicht allein bei Lanthan, sondern auch bei Didym, Samarium, selbst bei Yttrium dem Sulfat immer saures Sulfat beigemengt war, dessen Menge man nach der Titriermethode leicht bestimmen konnte, der Fehler machte bis zu 1 °/₀ aus. Wurde indessen die Temperatur auf 450 bis 500° gesteigert (die Temperatur wurde mit einem Thermoelement gemessen), so wurden die Sulfate, auch das Lanthansulfat, neutral, blieben aber völlig wasserlöslich und wurden nicht weiter zersetzt. Auch bei dem schwach basischen Ytterbium war sogar bei wiederholtem Erhitzen kein Gewichtsverlust zu konstatieren. Daraus geht hervor, dafs die Vorschrift von KRÜSS, auf 360° zu erhitzen, nicht genügt und dafs die Behauptung von KRÜSS, bei 430° träte langsame Zersetzung ein, nicht zutrifft. Geht man auf 450°, so hat man den weiteren Vorteil, dafs bereits nach etwa $^1/_2$stündigem Erhitzen Gewichtskonstanz erreicht ist. Zur bequemen Erzielung einer Temperatur in ungefähr dieser Höhe (genaues Einhalten ist nicht erforderlich) setzte ich den kleinen Platintiegel von 4 cm Höhe und 3—3.5 cm Durchmesser, in welchem die Bestimmung ausgeführt

[1] *Z. anorg. Chem.* 3, 44.
[2] *Am. Chem. Journ.* 28, 23—34.

wurde, in einen gröfseren Tiegel von 8 cm Höhe und 7 cm Durchmesser, in welchem in einer Entfernung von $1^1/_2$ cm vom Boden eine Tonplatte eingesetzt war. Der äufsere Tiegel wurde mit einem gewöhnlichen kräftigen Bunsenbrenner erhitzt. Für die Wägungen wird wegen der starken Hygroskopicität der wasserfreien Sulfate der kleine Platintiegel in ein Wägegläschen mit eingeschliffenem Stöpsel gesetzt. Man kann auf diese Weise auch die gewichtsanalytische Bestimmung ziemlich rasch und sicher ausführen. Man kann sich aufserdem nach der Wägung stets durch Lösen des Sulfats in Wasser, Fällen mit Kaliumoxalat und Zusatz von Phenolphtalein von der völligen Neutralität des gebildeten Sulfats überzeugen, bezw. etwa noch vorhandene Säure titrieren.

Berlin, Labor. der Allg. Elektrizitäts-Gesellschaft (Nernstlampenfabrik).

Bei der Redaktion eingegangen am 28. November 1903.

Versuche zur elektrolytischen Trennung der Erdalkalimetalle.

Von

ALFRED COEHN und WILHELM KETTEMBEIL.

Mit 2 Figuren im Text.

1. Die in der NERNSTschen Formel $\varepsilon = \frac{RT}{n} \ln \frac{C}{c}$ zum Ausdruck kommende Tatsache, dafs das Entladungspotential eines Metalls aufser von der Lösungstension noch von der Ionenkonzentration abhängt, gibt die Möglichkeit, die Entladungspotentiale von Metallen in weiten Grenzen zu ändern — indem durch Komplexbildung die Ionenkonzentration der Metalle um mehrere Zehnerpotenzen variiert werden kann. So fällt aus schwefelsaurer Lösung von Kupfer und Kadmium bei niederer Spannung nur Kupfer aus. Wird aber Cyankalium hinzugefügt, so überwiegt die Neigung des Kupfers zur Komplexbildung diejenige des Kadmiums so sehr, dafs in solcher Lösung des Entladungspotential des Kadmiums trotz dessen höherer Lösungstension unter diejenige des Kupfers herabgedrückt wird: es fällt bei niedriger Spannung nur Kadmium aus.

Durch Komplexbildung kann aber eine Änderung des Entladungspotentials immer nur in der Richtung bewirkt werden, dafs ein Metall schwerer herausgeht als aus normal dissoziierter Lösung.

Um eine Änderung in entgegengesetzter Richtung zu erreichen — das Entladungspotential eines Metalls herabzusetzen — müfsten wir nicht die Ionenkonzentration, sondern die Lösungstension des Metalls beeinflussen. Auch dazu ist eine Möglichkeit vorhanden dadurch, dafs wir den Partialdruck des Metalls in der Kathode herabsetzen. Dies geschieht indem wir die Eigenschaft der Metalle

benutzen, sich in anderen Metallen zu lösen.[1] Insbesondere kommt das zum Ausdruck bei Verwendung des bei gewöhnlicher Temperatur flüssigen und damit die Diffusion in das Innere erleichternden Metalls — des Quecksilbers als Kathodenmaterial.

Die Metalle sind verschieden leicht löslich in Quecksilber. Es läſst sich a priori nichts über ihre Tendenz zur Amalgambildung aussagen. Wohl aber kann diese Tendenz der verschiedenen Metalle leicht gemessen werden, indem ihr Entladungspotential an einem nicht lösenden Kathodenmaterial und dann mit derselben Lösung an Quecksilber festgestellt wird. In der zitierten Arbeit wurden die Werte für die Erniedrigung der Entladungsspannung durch Amalgambildung für Zink, Kadmium, Silber, Kupfer und Eisen mitgeteilt.

Solche Herabsetzung der Lösungstension durch Amalgambildung war das Mittel, durch welches es Davy und Berzelius gelang, die Alkali- und Erdalkalimetalle auch aus ihren wässerigen Lösungen elektrolytisch abzuscheiden. Wir haben uns die Frage vorgelegt, ob dieses Hilfsmittel sich geeignet erweist, die Vorteile der Elektroanalyse auch auf die Bestimmung und Trennung von Leichtmetallen auszudehnen. Besonders schien es von Interesse, die Erdalkalimetalle in dieser Richtung zu prüfen, deren Trennung auf chemischem Wege bekanntlich nur durch mühevolle Operationen erreicht wird.

2. Um zunächst festzustellen, ob es überhaupt gelingt, von zwei amalgambildenden Metallen elektrolytisch das eine ohne nachweisbare Spur des anderen an Quecksilber auszufällen, wurden Versuche mit Baryum und Magnesium ausgeführt.

Nach den Literaturangaben[2] hat Quecksilber nur eine sehr geringe Aufnahmefähigkeit für Magnesium, nämlich 1 g Magnesium auf 100 g Hg beim Siedepunkt des Quecksilbers. Auch ist das gebildete Amalgam durch eine groſse Unbeständigkeit ausgezeichnet.[3] Es war also zu erwarten, daſs die Trennung des Baryums von Magnesium durch Elektrolyse an Quecksilberkathode durchzuführen wäre. Der Versuch geschah in folgender Weise: Eine für beide Metalle normale Chloridlösung wurde elektrolysiert. Das gebildete Amalgam wurde mit Salzsäure zersetzt und diese Lösung wieder elektrolysiert. Nach jedem Versuch wurde etwas der Lösung

[1] Coehn u. Dannenberg, *Zeitschr. phys. Chem.* 38 (1901), 609.
[2] Iggena, Dissert., Göttingen 1899, S. 63.
[3] Iggena, l. c. Wanklyn u. Chapmann, *Chem. Soc. Journ.* IV, 19, 144.

auf Baryum und das Filtrat des Baryumniederschlags **auf Magnesia** mit Ammoniumphosphat geprüft. Bei den erstmaligen **Elektrolysen** wurde fast stets Mg gefunden. Doch ist hierbei zu berücksichtigen, dafs es nie gelang, durch Auswaschen das auf der Kathode befindliche $Mg(OH)_2$ völlig zu entfernen. Die Spannung betrug meist 10 Volt, die Kathode hatte 7—8 qcm Oberfläche. In Tabelle I sind die Versuche zusammengestellt.

Tabelle I.

Nr.	J	Zeit	Hydratbildung	Ba	Mg	Bemerkungen
1	0.42—0.50	245	schwach	sehr viel	sehr viel	
2	0.1	270	stark	„	„	Hydrate lassen sich nicht entfernen
3	0.1	240	schwach	„	„	
4	0.1	?	kaum	viel	fehlt	Elektrolyt: Auflösung des Amalgams v. Nr. 3
5	0.2	120	fehlt	fehlt	„	Auflösung d. Amalgams von Nr. 4
6	1.1—0.5	120	„	viel	wenig	
7	0.35—0.30	225	„	„	fehlt	Auflösung d. Amalgams von Nr. 6
8	0.05—0.01	200	stark	„	„	

Es zeigt sich also, dafs durch fraktionierte Elektrolyse beide Metalle getrennt werden können. Ja, wie Nr. 8 beweist, tritt bei schwachen Strömen schon in der ersten Elektrolyse keine Magnesiumamalgambildung ein.

Ein weiteres Eingehen auf die Trennung Baryum-Magnesium schien keinen Zweck zu haben, da sie ja analytisch sehr einfach ist.

3. Nachdem so im Prinzip festgestellt war, dafs es möglich ist, von zwei Amalgam bildenden Metallen das eine ohne das andere abzuscheiden, konnte die eigentliche Aufgabe in Angriff genommen werden, bei der es sich darum handelt, nicht nur das eine Metall frei von dem andern an der Kathode zu erhalten, sondern auch die letzte nachweisbare Spur des ersten aus der Lösung zu entfernen, ohne dafs von dem zweiten Metall etwas herausgeht.

Die Entladungsspannung wächst mit steigender Verdünnung des betreffenden Ions, im vorliegenden Falle — da wir es mit zweiwertigen Ionen zu tun haben, um $\frac{0.058}{2}$ Volt für Abnahme der Ionen-

konzentration um eine Zehnerpotenz. Es bedarf also einer nicht zu geringen Differenz der Entladungsspannungen zweier Metalle, damit durch Elektrolyse das eine unter die Grenze der analytischen Nachweisbarkeit ausgefällt werden kann, bevor die Entladungsspannung des zweiten erreicht ist.

Die Entladungsspannungen der Erdalkalimetalle aus Lösungen von normaler Ionenkonzentration sind von Wilsmore[1] unter Annahme der Giltigkeit der Thomsonschen Regel berechnet worden. Er findet Ba = 2.82; Sr = 2.77; Ca = 2.56 Volt gegen die Normalwasserstoffelektrode. Was hier aber in Betracht kommt, sind nicht diese Werte für die Entladung der reinen Metalle, sondern ebendieselben vermindert um die Spannung, welche dem Arbeitsgewinn bei Aufnahme des Metalls in Quecksilber entspricht. Wir hätten hiernach also die Entladungsspannungen von Ba, Sr, Ca an Quecksilberkathoden zu bestimmen.

Bereits bekannte und durch erneute Messungen bestätigte Erscheinungen bei der Elektrolyse der Alkali- und Erdalkalimetalle ergaben jedoch, dafs dieser Weg hier nicht gut gangbar ist.

Es waren nämlich bei der Elektrolyse der Leichtmetalle Entladungspunkte aufgefunden worden, von denen angenommen werden mufs, dafs sie nicht dem Metall, sondern einem komplexen Metall-Wasserstoffion zukommen.[2] Dieses komplexe Ion aber erfährt keine Depolarisation durch Abscheidung an Quecksilber, so dafs die Entladungspunkte an Platin und Quecksilber zusammenfallen.[3]

Depolarisation am Quecksilber würde erst der weit höher gelegene — dem Werte von Wilsmore entsprechende — Entladungspunkt des reinen Metalls zeigen, der aber — bei seiner Lage weit über dem Potential der Wasserstoffentwickelung am Quecksilber — durch Aufnahme der Zersetzungsspannungen nicht sicher feststellbar ist.

Aber selbst gesetzt, wir hätten für die einzelnen Metalle die Entladungspunkte der Metallionen festlegen können, so wäre doch damit für die Trennung nichts erreicht, da die fertigen Amalgame der Leichtmetalle gegenüber wäfsrigen Lösungen eine bestimmte Zersetzungsgeschwindigkeit haben. Und auch diese kommt für die von

---

[1] Wilsmore, *Zeitschr. phys. Chem.* **35** (1900), 291.

[2] Nernst, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **30** (1897), 1547. — Glaser, *Zeitschr. f. Elektrochem.* **4** (1898), 355.

[3] Coehn und Dannenberg l. c.

uns aufgeworfene Frage — ob elektrolytische Trennung möglich ist — in Betracht.

Es erschien daher am meisten förderlich, statt Methoden zu suchen, welche die einzelnen für das Resultat wichtigen Faktoren zu trennen gestatten, eine solche bei den Messungen zu verwenden, welche direkt auf das Endresultat hinzielt.

So wurden also gesättigte Lösungen der Chloride von Baryum, Strontium und Calcium einzeln mit bestimmter aber von Versuch zu Versuch ansteigender Spannung elektrolysiert und — mit eingeschaltetem Voltameter — jedesmal die prozentische Stromausbeute im Amalgam bestimmt.

Dies führte, da die Anordnung stets die gleiche blieb, zur Kenntnis — nicht des hier gar nicht in Betracht kommenden eigentlichen Entladungspotentials der Metalle am Quecksilber — wohl aber derjenigen Spannung, bei welcher für die verschiedenen Metalle eine merkliche Stromausbeute sich ergibt, d. h. die Abscheidungsgeschwindigkeit die Zersetzungsgeschwindigkeit überwiegt.

Die Versuche wurden in einem Glasschälchen von 6 cm Durchmesser und von 3 cm Höhe ausgeführt, so dafs die Kathodenfläche ungefähr 28 qcm betrug. Als Anode diente eine Platinspirale, die sich höchstens $^1/_2$ cm über dem Quecksilber befand. Während der Versuche wurde Sorge getragen, dafs die Spannung innerhalb eines Zehntel Volt konstant blieb. Die mittlere Spannung wurde berechnet unter der Voraussetzung, dafs sie sich mit der Zeit gleichmäfsig geändert hätte zwischen je zwei Beobachtungen. Aus allen Werten wurde das arithmetische Mittel genommen.

Gemessen wurden die Spannungen gegen eine Kalomelnormalelektrode.

Als Voltameter diente ein nach den Angaben von OTTEL[1] angefertigtes Kupfervoltameter.

Sämtliche Einzellösungen waren gesättigt. Die Temperatur war bei allen Versuchen 15—18°.

(S. Tabelle II, S. 203.)

Trägt man die prozentischen Ausbeuten als Ordinaten auf den Spannungen auf, (Fig. 1), so erhält man eine anfangs stark ansteigende Kurve, die dann nach der Horizontalen umbiegt. Dafs die Ausbeuten

[1] Elektrochemische Versuche, S. 35.

I. Gesättigtes Baryumchlorid.

Tabelle II.

Nr.	Spannung	Zeit in Minuten	Abgeschiedene g-Kupfer	Daraus berechn. Stromstärke	Ba aus Cu berechnet	gebr. ccm $n/10$ HCl	Daraus berechnetes Ba	Ausbeute %
1	1.55	120	0.0000	—	—	—	—	—
2	1.62	120	0.0004	0.0001	—	—	—	—
3	1.71	370	0.0529	0.007	0.1143	5.75	0.0395	34.21
4	1.83	160	0.0706	0.022	0.1525	13.62	0.0934	61.24
5	1.87	60	0.3102	0.263	0.6701	67.60	0.4643	69.29
6	2.07	60	0.5118	0.433	1.1056	113.54	0.7800	70.55

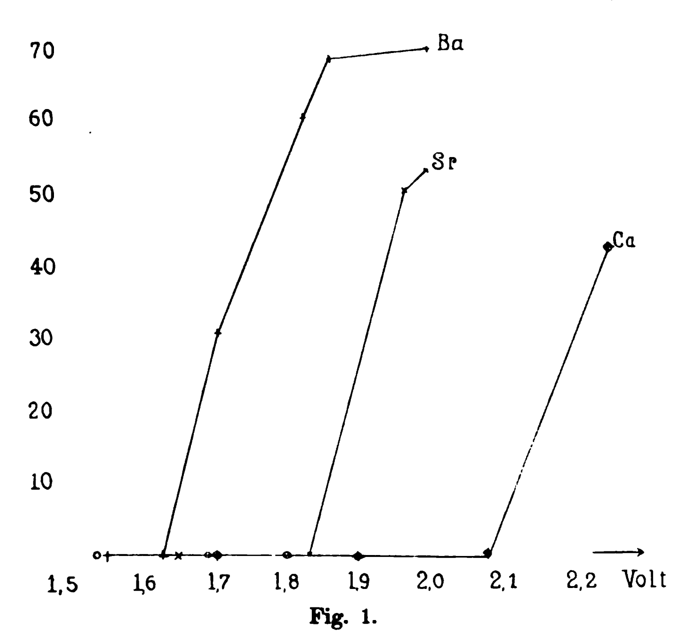


Fig. 1.
Elektrolyse gesättigter Chloridlösungen von Ba, Sr u. Ca.

bei größeren Spannungen verhältnismäßig kleiner werden, wird durch den Einfluß des Chlors auf das schon gebildete Amalgam zu erklären sein. Derselbe Typus von Kurven kehrt auch bei den anderen Elementen wieder.

Trägt man auf den Spannungen die zugehörigen Stromstärken auf (vgl. Fig. 2), so erhält man auf der Unstetigkeitsstelle den Punkt, wo die Amalgambildung einsetzt.

Der Baryumgehalt der Amalgame wurde nach der Zersetzung bestimmt durch Titrieren mit $n/10$ Salzsäure.

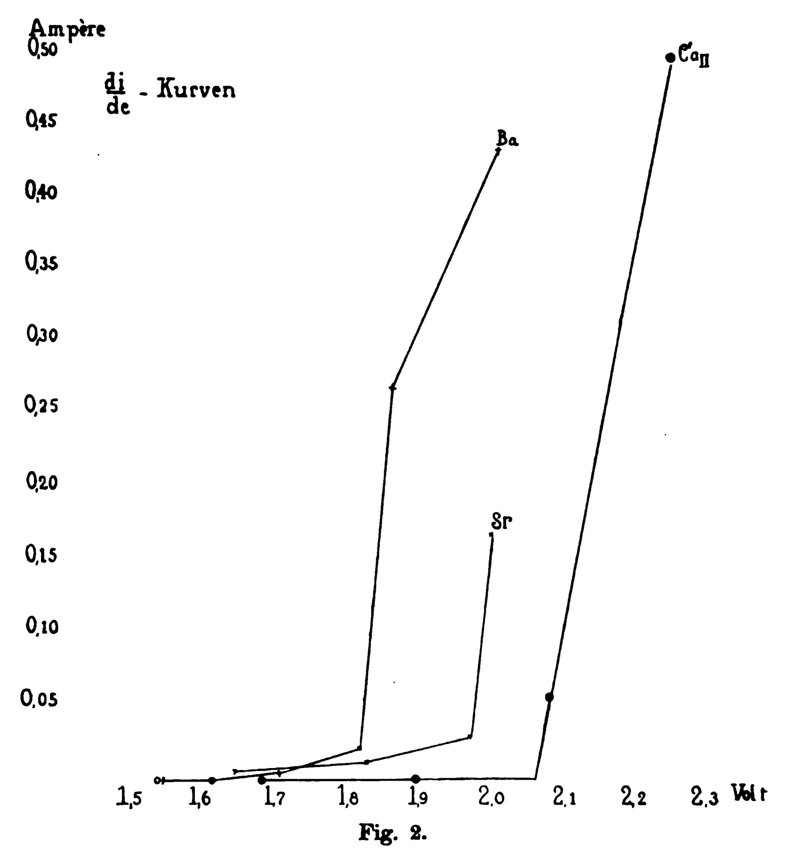


Fig. 2.
Elektrolyse gesättigter Chloridlösungen von Ba, Sr u. Ca.

II. Gesättigtes Strontiumchlorid.

Der Gehalt der Amalgame wurde nach der Zersetzung gewichtsanalytisch bestimmt nach TREADWELL.[1] Obgleich bei 2 und 3 kein Amalgam nachweisbar war, mufs man doch aus der Art, wie sich die Wasserstoffblasen auf dem Quecksilber entwickelten, annehmen, dafs sie von zersetztem Amalgam herrührten. Bei allen Elektrolysen

[1] TREADWELL, Lehrbuch der analyt. Chemie.

Tabelle III.

Nr.	Spannung	Zeit in Min.	Voltameter Cu-Menge	Daraus berechnet J	Aus Cu berechnet Sr	Gefundenes Sr	Ausbeute %
1	1.50	—	aufgegeben wegen zuckender Kathode				
2	1.65	150	0.0251	0.008	0.0346	—	—
3	1.83	115	0.0293	0.013	0.0404	—	—
4	1.93	370	0.2531	0.034	0.3486	0.1780	53.67
5	2.00	75	0.2482	0.168	0.3417	0.1844	51.06

Bemerkung: Bei Nr. 3 betrug die Stromschwankung über 0.1 Volt.

des Strontiums trat eine merkwürdige Erscheinung auf: Nach Einschalten des Stroms geriet das Quecksilber in heftige Bewegung, als wenn ein Gas von seiner Unterfläche her sich durch das Metall hindurchpressen wollte, so dafs das Quecksilber unter der Anode einen blasenähnlichen Buckel erhält, der wie eine zerplatzte Blase verschwindet, u. s f. Auch bei anderen und zwar immer denselben Metallen war ein Zittern oder periodisches Zusammenkrampfen des Quecksilbers während der Elektrolyse beobachtet worden.[1] Beim Strontium konnte das Quecksilber zur Ruhe gebracht oder die Erscheinung überhaupt vermieden werden durch ganz allmähliches Einschalten des Stroms.

III. Gesättigtes Calciumchlorid.

Tabelle IV.

Nr.	Spannung	Zeit in Min.	Abgeschieden. Cu	J berechnet	Aus Cu berechn. Calcium	ccm n/10HCl	Durch HCl gefund. Ca	Ausbeute %
1	1.69	108	0.0000	0.0000	—	—	—	—
2	1.90	65	0.0027	0.002	—	—	—	—
3	2.10	60	0.0773	0.0654[1]				
4	2.25	10	0.1005	0.5101	0.0632	13.74	0.0275	43.48

[1] Amalgam zersetzte sich beim Auswaschen vollständig.

Die Versuche mit Calciumchlorid hatten zuerst ein gänzlich unerwartetes Verhalten ergeben, indem der Zersetzungspunkt auffallend tief gefunden wurde, so dafs die Reihenfolge Ca, Ba, Sr sich

---

[1] Vergl. dazu Coehn, *Zeitschr. f. Elektrochem.* 7 (1901), 633. — Bredig u. Weinmayr, *Zeitschr. phys. Chem.* 42 (1903), 601.

ergeben hätte. Die nähere Untersuchung[1] lehrte, dafs das als rein bezogene Präparat einen Gehalt von Eisen und Mangan aufwies. Es wurde daher Eisen und Mangan mit Schwefelammon entfernt, dann das Calcium mit reiner Soda gefällt und nach dem Dekantieren bis zur Abwesenheit der Cl-Reaktion in Chlorid übergeführt. Mit dem daraus durch Umkristallisieren gewonnenen Präparat sind die oben stehenden Resultate erhalten worden.

Beim Calcium bot es Schwierigkeiten, das Potential konstant zu erhalten. Auch hier traten wieder charakteristische periodische Erscheinungen bei der Amalgambildung auf.

Das Ergebnis der drei Messungsreihen, wie es in dem Diagramm für die Ausbeuten zusammengefafst erscheint, zeigt also die folgenden Differenzen für den Eintritt der Amalgambildung bei den drei Metallen aus gesättigten Lösungen:

Ba/Sr : 0.2 Volt
Sr/Ca : 0.25 „
Ba/Ca : 0.45 „

Nun sind aber nach Kohlrausch[2] die gesättigten Lösungen der Chloride dieser drei Metalle, auf wasserfreies Salz und 18° bezogen, sehr verschieden konzentriert, nämlich:

Ba	Sr	Ca
1.7	3.3	6.4 norm.

Für gleich konzentrierte Lösungen wäre also der Unterschied in den Zersetzungspannungen noch gröfser.

Da nun ein Unterschied von 0.2 Volt bei zweiwertigen Ionen bereits hinreichenden Spielraum gibt zur Herabsetzung der Ionenkonzentration um etwa neun Zehnerpotenzen, so weisen die erhaltenen Ergebnisse auf die Wahrscheinlichkeit eines Erfolges bei den Trennungsversuchen.

4. Als eingehender durchzuführendes Beispiel wurde die Trennung von Baryum und Strontium gewählt.

Der Gehalt der Lösung wurde nach Treadwell[3] gewichtsanalytisch bestimmt, indem zweimal je 10 ccm der Lösung analysiert wurden. Auf diese Weise ergab sich gleichzeitig eine Kontrolle für die Zuverlässigkeit der Analysen.

---

[1] Siehe darüber die Dissertation von W. Kettembeil, Göttingen 1903.
[2] Kohlrausch, Lehrbuch d. angew. Physik.
[3] Treadwell l. c.

Für Baryum:

I.	0.1250 g $BaCrO_4$
II.	0.1264 g $BaCrO_4$
Mittel	0.1257 g

Dies entspricht 0.0681 g Baryum, also im Liter 6.81 g. Demnach war die Lösung für Baryum 0.0991 normal.

Für Strontium:

I.	0.0631 g	Strontiumoxalat
II.	0.0626 g	„
im Mittel	0.0629 g	

Es berechnet sich hieraus als vorhanden: 0.0285 g Sr. Also ist die Lösung für Strontium 0.0325 normal.

Zur Elektrolyse wurden stets 20 ccm verwandt. Im übrigen war bei allen Trennungen die Versuchsanordnung genau so wie bisher.

Nach dem Titrieren wurden die Lösungen eingedampft und spektralanalytisch auf Strontium geprüft. Von der Schärfe der Strontiumlinien in Gegenwart von Überschufs an Baryumsalz überzeugten wir uns durch folgenden Versuch: ca. 1 ccm des Elektrolyten, der also rund 3 mg Sr enthielt, wurde auf das Dreifache verdünnt. Eine in diese Lösung getauchte Platinschlinge liefs die Strontiumlinien in der Flamme heftig aufblitzen. Mit der wieder auf das Dreifache verdünnten Lösung war im ersten Augenblick die schärfste Linie noch deutlich zu sehen, ebenso bei einer zweiten Verdünnung. Sie verschwand aber bei einer dritten abermaligen Verdünnung auf das dreifache Volumen. Angenommen, wir hätten jedesmal $^1/_{100}$ ccm in die Flamme gebracht, so hätte sich noch die Strontiumreaktion gezeigt, wenn in einem ccm 0.1 mg Strontium vorhanden gewesen wäre. Da bis zu wenigen ccm eingedampft wurde, hätte der Fehler nur sehr gering sein können.

In der Besorgnis, dafs das Amalgam zu konzentriert werden könnte, wenn alles Baryum aus der Lösung in das Quecksilber hineinelektrolysiert würde, wurde bei den letzten 3 Versuchen alle 45—60 Minuten 10—20 ccm Amalgam herauspipettiert und durch neues Quecksilber ersetzt, ohne die Analyse zu unterbrechen. Dasselbe geschah auch bei den späteren Trennungen.

Es wurden zunächst Versuche gemacht, um zu sehen, ob es gelingt, aus einem Baryum-Strontiumgemisch die letzten Mengen

Baryum herauszuelektrolysieren, ohne dafs Strontium mit herausgeht. Dazu wurde eine Reihe von Elektrolysen mit verschiedener Spannung und verschiedener Dauer ausgeführt. Im Elektrolyten waren in je 20 ccm 0.1362 g Ba und 0.0570 g Sr. Tabelle V gibt die Versuche wieder.

Tabelle V.

Baryum | Strontium.

Nr.	Spannung	Zeit	abgeschied. Cu	daraus J berechnet	Stromausbeute %	Sr vorhanden	Ba vorhanden	Ba gefunden	Fehler %
				a) Vorversuche					
1	1.96	122	0.1115	0.0464	5.94	0.0485	0.1260	0.0143	−75.30
2	2.05	100	0.2496	0.1267	23.58	0.0570	0.1362	0.1309	−3.89
				b) definitive Versuche					
3	2.02—2.08	180	0.2072	0.0584	30.81	0.0570	0.1362	0.1379	+1.25
4	2.00—2.14	250	0.3767	0.0765	16.74	0.0570	0.1362	0.1362	±0.0

Strontium war im Amalgam auch nicht spektroskopisch nachweisbar.

Versuch 1 und 2 dienten dazu, ungefähr die Spannung festzulegen, mit der man bei diesen Ba-Konzentrationen arbeiten mufste. Während 1. in 2 Stunden nur 24 % Ba ergab, erhielt man bei 2. mit nur 0.1 Volt höherer kathodischer Spannung in 100 Minuten 96 %, ohne — ebensowenig wie in den anderen 3 Elektrolysen — in dem aufgelösten Amalgam Strontium spektralanalytisch nachweisen zu können.

3. und 4. zeigen, dafs bei längerer Dauer mit derselben Spannung alles Baryum entfernt wird, ohne dafs Sr mitkommt. Damit ist im Prinzip die Möglichkeit zu einer elektroanalytischen Trennung von Ba und Sr gegeben.

Es war nun zu zeigen, dafs die Trennung auch dann glatt vonstatten geht, wenn gröfsere Mengen Baryum vorhanden sind. Daher wurden weitere Analysen ausgeführt mit 0.2781 g Ba und 0.0580 g Sr in je 20 ccm. Auch hier wurden zunächst 2 Elektrolysen zur Orientierung über Spannung und Dauer ausgeführt. In Tabelle VI gibt Nr. 1 die Grenzen der Versuchsbedingungen nach unten, Nr. 2 die nach oben an.

Tabelle VI.

Nr.	Spannung	Zeit	abgeschied. Cu	*J* daraus ber.	Stromausb.	Sr vorhand.	Ba vorh.	Ba gefunden	Differ. in %	Bemerkung
1	1.70	120	0.2771	0.117	39.05	0.0580	0.2781	0.2337	−15.97	Sr-Linien fehlten
2	2.10—2.00	250	0.7218	0.147	18.43	0.0580	0.2781	0.2874	+3.35	Sr vorhanden
3	1.90—2.00	180	0.7867	0.222	15.71	0.0580	0.2781	0.2667	−4.13	Sr-Linien fehlten
4	1.75—1.90	180	0.7917	0.223	17.38	0.0580	0.2781	0.2832	+1.86	Sr vorhanden

Bei diesen Analysen mit viel Salz besteht, wie sich bei 2) und 4) zeigte, die Möglichkeit zu einer Fehlerquelle darin, dafs sich festes Hydrat unter dem Quecksilber festsetzt. Dies besteht — was auch die geringe Löslichkeit des $Sr(OH)_2$ wahrscheinlich macht — nur aus Strontian. Denn, am Pt-Draht in die Flamme gebracht, hat es nur rote Färbung, aber nicht das Grün des Baryts. Daraus folgt also die Regel, dafs man diese Analysen nicht im Elektrolysiergefäfs selbst titrieren darf. Von der ersten Beobachtung dieser Erscheinung ab sind alle Elektrolysen in anderen Gefäfsen titriert worden.

Es sei ausdrücklich darauf hingewiesen, dafs diese Analysen einen besonderen Übelstand gegenüber anderen Analysen auf elektrolytischem Wege aufweisen: man hat nämlich kein einfaches Kriterium dafür, ob der auszufällende Stoff bereits quantitativ entfernt ist. Auch die Angabe einer bestimmten Zeit für bestimmte Mengen und Stromstärken ist nicht hinreichend, da die Zersetzungsgeschwindigkeit des entstandenen Amalgams ein neues, von der Temperatur stark abhängiges Moment hineinbringt. So zeigt Analyse 3 (Tabelle VI), dafs unter Umständen, welche sonst zu einer vollständigen Ausfällung von Ba führten, sich in einzelnen Fällen die gleiche Dauer als zu kurz erweist.

Jedenfalls aber hat sich, wie die folgende Zusammenstellung beweist, mit Sicherheit zeigen lassen, dafs auch bei starken Ba-Konzentrationen eine quantitative Trennung von Ba und Sr durchführbar ist.

Tabelle VII.

Nr.	Spannung	Zeit	abgeschied. Cu	J daraus ber.	Stromausbeute	Ba vorhand.	Ba gefund.	Differ. in %	Bemerkungen
1	2.02—2.08	180	0.2072	0.0584	30.81	0.1362	0.1379	+1.25	Sr spektralanalyt. nichtwahrnehmbar
2	2.00—2.14	250	0.3767	0.0765	16.74	0.1362	0.1362	±0.0	„ „
3	2.00—1.90	225	0.6927	0.156	18.72	0.2781	0.2782	+0.03	„ „
4	1.95	155	0.7490	0.245	17.18	0.2781	0.2790	+0.3	„ „
5	1.75—1.85	180	0.5112	0.172	25.25	0.2781	0.2788	+0.3	„ „

5. Die elektrolytische Trennung von Baryum und Strontium hat sich somit als durchführbar erwiesen. Der für die Trennung zur Verfügung stehende Unterschied der elektrolytischen Amalgambildung betrug dabei 0.2 Volt. Es bot daher zunächst kein besonderes Interesse, auf die Trennung von Baryum und Calcium näher einzugehen, die a fortiori gelingen mufs, da hier der Unterschied für die Amalgambildung mehr als das doppelte, 0.45 Volt, beträgt.

Einige Versuche liefsen keinen Zweifel darüber, dafs es auch hier gelingt, die Lösung der gemischten Chloride mit dem Resultat zu elektrolysieren, dafs in der Flüssigkeit kein Baryum mehr und im Amalgam dadei noch kein Calcium nachweisbar ist.

6. Dagegen sollte noch durch Versuche dargetan werden, dafs die Möglichkeit vorhanden ist, auch die auf chemischem Wege umständliche Trennung von Strontium und Calcium durch Trennung auf elektroanalytischem Wege zu ersetzen. Die Anwendbarkeit der Methode auch für diesen Fall kann nach den bei der Trennung von Baryum und Strontium erhaltenen Ergebnissen und nach dem festgestellten Werte des Spannungsunterschiedes für die Amalgambildung von 0.25 Volt für Strontium und Calcium nicht zweifelhaft sein. Daher sollten nur noch Elektrolysen unter für die Trennung möglichst ungünstigen Verhältnissen ausgeführt werden. Es wurden sehr verdünnte Lösungen elektrolysiert und in einigen Fällen wurde die Konzentration des in der Lösung verbleibenden Metalls — des Calciums — auf mehr als das doppelte des als Amalgam abzuscheidenden erhöht.

Der Gehalt der zu elektrolysierenden Lösung wurde auf folgende Art bestimmt: Es wurde eine gewisse Menge Strontiumchlorid aufgelöst und zweimal in je 20 ccm der Chlorgehalt bestimmt.

Daraus wurde das Strontium berechnet, dann wurde im Rest der Flüssigkeit etwas Calciumchlorid aufgelöst und wieder in zweimal je 20 ccm der Chlorgehalt festgesetzt. Die Differenz gegen den ersten Wert gab durch Rechnung die vorhandene Menge Calcium. Es wurde beim Fällen des Strontiumchlorids mit $AgNO_3$ gefunden:

I. 0.0368 g AgCl II. 0.0372 g AgCl,

als Mittel also:

0.0370 g AgCl = 9.2 mg Cl.

Durch Rechnung folgt, dafs in 20 ccm vorhanden waren 0.0113 g Sr, also im Liter 0.565 g wasserfreies $SrCl_2$, was einer 0.0065 normalen Lösung entspricht.

Die Chlorbestimmung der Calcium-Strontiumlösung gab:

I. 0.0876 g AgCl
II. 0.0878 g AgCl
0.0877 g AgCl

Zieht man von den sich hieraus ergebenden 21.7 mg Cl jene 9.2 ab, so folgt, dafs vom Calciumchlorid 12.5 mg Chlor stammen. Es waren also 7.1 mg Calcium vorhanden, was einer 0.009 normalen Lösung entspricht.

Nr. 4 und 5 sind mit einer Lösung ausgeführt, die bei derselben Strontiumkonzentration 25.6 mg Calcium in 20 ccm enthielt, also für dieses Metall 0.032 normal war. Die Versuche sind in Tabelle VII zusammengestellt.

Tabelle VIII.

Nr.	Zeit	Spannung	Abgeschied. Kupfer	J in Amp.	Stromausbeute	Vorh. Calcium	Vorhand. Strontium	Gefund. Strontium	Differenz
1	75	2.15	0.1300	0.088	6.76	7.1 mg	11.3 mg	12.1	+0.8
2	95	2.15	0.0902	0.048	7.17	7.1 „	11.3 „	8.9	−2.4
3	265	2.15	0 4014	0.077	2.06	7.1 „	11.3 „	11.4	+0.1
4	145	2.16	0.0356	0.013	18.16	25.6 „	11.3 „	8.9	−2.4
5	100	2.18	0.1806	0.092	4.54	25.6 „	11.3 „	11.3	±0.0

Ca im aufgelösten Amalgam spektralanalytisch in keinem Fall nachweisbar.

In den Versuchen 2 und 4, in welchen kleinere Stromstärken angewendet wurden, zeigte sich die Versuchsdauer als noch nicht ausreichend zur Ausfällung des gesamten Strontiums. Aus der Tabelle geht hervor, dafs bei einer Stromstärke von mindestens 0.08 Amp. 2—3 Stunden genügt hatten, um das vorhandene Strontium bis zur Grenze der analytischen Nachweisbarkeit auszufällen, ohne dafs Calcium mit herausging.

Auffallend ist die Unregelmäfsigkeit der Stromausbeute. Man könnte dies vielleicht in Beziehung bringen zu folgender Erscheinung: Während bei den früheren Versuchen das Gas des sich während der Elektrolyse zersetzenden Amalgams ruhig von einigen Stellen aus sich entwickelte, war bei diesen verdünnten Lösungen die Flüssigkeit mit lebhaften Gaswirbeln erfüllt. Möglicherweise vernichten die Anodengase beim Hinstreichen über die Kathode etwas Amalgam, daher vielleicht die ungleichmäfsigen Ausbeuten.

7. Die Arbeit hat zu folgenden Ergebnissen geführt:

Die elektrolytische Abscheidung der Erdalkalimetalle an Quecksilberkathoden erfolgt bei Spannungen, die sich um mehrere Zehntel Volt voneinander unterscheiden.

Elektrolysiert man eine gemischte Chloridlösung von Erdalkalimetallen unterhalb der für das höher sich entladende Metall geltenden Spannung, so läfst sich eine Trennung dieser Metalle durch Amalgambildung ausführen.

Die analytische Genauigkeit dieser Methode wurde an dem eingehender untersuchten Falle Baryum-Strontium festgestellt.

Weitere Versuche lehrten die Anwendbarkeit der Elektroanalyse auch auf die Trennungen Baryum-Calcium und Strontium-Calcium.

Göttingen, Institut für physikalische Chemie, Oktober 1903.

Bei der Redaktion eingegangen am 10. November 1903.

Beiträge zur Kenntnis der Amalgame.[1]

Von

WILHELM KETTEMBEIL.

Mit 6 Figuren im Text.

Einleitung.

In vorliegender Arbeit sollten für eine Reihe von Metallen die Bedingungen ihrer quantitativen Abscheidung an Quecksilber festgelegt und die Möglichkeit ihrer Trennung voneinander untersucht werden. Vorher möchte ich aber versuchen, einen kurzen Überblick über den Stand unserer Kenntnisse der Amalgame zu geben, besonders bezüglich der Wege, auf denen man zu ihnen kommen kann.

Es ist durchaus nicht möglich, in allen Fällen dasselbe Mittel anzuwenden. Vielmehr zerfallen die Elemente nach ihrer Stellung im natürlichen System in Gruppen, die sozusagen eine individuelle Behandlung zur Amalgambildung verlangen. Hierbei ist natürlich nicht ausgeschlossen, dafs manche auf verschiedenen Wegen erhalten werden können.

Es gibt folgende Bildungsweisen:

1. Elektrolyse der Metallsalze an Quecksilberkathoden;

2. Einwirkung des Amalgams eines Metalls mit grofser Lösungstension auf die Lösung;

3. Zusammenbringen beider Metalle, event. unter Wärmezufuhr;

4. Behandlung einer Salzlösung eines Metalles, das edler ist als Hg, mit metallischem Quecksilber;

5. Elektrolyse einer Hg-Lösung mit einer Kathode des betreffenden Metalles.

Im allgemeinen haben nur die ersten Methoden praktische Bedeutung zur Herstellung von Amalgamen. Besonders wichtig sind

---

[1] Auszug aus der Dissertation: „Studien über elektrolytische Amalgambildung und Versuche zur Metalltrennung durch Amalgambildung", Göttingen 1903.

die beiden ersten Arten, da sie die Abscheidung eines Metalles aus der Lösung ermöglichen.

Mit Hilfe von Zn- oder Alkaliamalgam kann man ziemlich alle Amalgame darstellen,[1] ebenso durch Elektrolyse des Metallsalzes. Beide Methoden versagen aber an derselben Stelle, nämlich bei dem Kohlenstoff und seinen Homologen, sowie bei der Reihe des Aluminiums. Die 3. Methode ist gerade auf diese Metalle noch nicht angewandt worden, so dafs sich also hier eine Lücke in unserer Kenntnis befindet, die auszufüllen wünschenswert ist. Sieht man sich das natürliche System der Elemente daraufhin an, welche Metalle man durch Elektrolyse an Quecksilber aus der Lösung schaffen kann, so kann man es im grofsen und ganzen in 3 Klassen teilen.

Klasse 1. Hierher gehören die beiden ersten Gruppen des Systems. Bei allen treten Amalgame auf, die so beständig sind, dafs sie selbst bei den Alkalien die Lösungstension so herabdrücken, dafs die Abscheidung aus wässeriger Lösung erfolgen kann. Bezüglich der Darstellung aus den Metallen selbst läfst sich sagen, dafs sie stets glatt vor sich geht.

Einen Übergang dieser Klasse zur nächsten bilden Be[2] und Mg, deren Amalgame zwar aus wässeriger Lösung gebildet werden können, aber äufserst unbeständig sind.

Die 2. Klasse zeichnet sich, wie vorliegende Arbeit zeigen wird, dadurch aus, dafs hier aus wässeriger Lösung keine Amalgame erhalten werden können. Sie umfafst die beiden nächsten Gruppen des Systems, soweit deren Elemente drei- und vierwertig sind, also B, C, Si, Al und die seltenen Erden. Diese Unfähigkeit zur Amalgambildung steht im Einklang mit dem sonstigen Verhalten dieser Elemente, die keinen allzusehr metallischen Charakter haben.

Allerdings findet sich eine Angabe von Becquerel,[3] dafs er aus $ZrOCl_2$-Lösung durch schwache aber langanhaltende Ströme Zr an Quecksilber abgeschieden habe. Dies ist aber sehr unwahrscheinlich, denn er sagt S. 439: „Il est impossible par ce procédé

[1] Merkwürdigerweise findet man im Gmelin-Kraut III, S. 881, dafs man Co, Ni, Mn nur aus Chlorid- oder Sulfatlösung mit Kaliumamalgam entfernen könnte, nicht aber aus Nitratlösung. Ich habe mich aber überzeugen können, dafs man ohne irgend eine Schwierigkeit Co-Amalgame aus der Nitratlösung darstellen kann. Dasselbe wird auch wohl für die anderen gelten.

[2] Die Angabe, dafs Ramsay, *Transaction Chem. Soc.* **55** (1889), 521 ff. Be-Amalgam elektrolytisch dargestellt hat, fehlt im Dammer IV.

[3] *Ann. Chim. Phys.* **48**.

de retirer le zirconium de l'hydrochlorate pur de zircone, il faut absolument y ajouter une petite quantité d'oxyde de fer.“ Im Gegensatz zu dem von Wöhler aus geschmolzenem Salz gewonnenen Zr ist seins an Luft und in Wasser oxydierbar. Die Wahrscheinlichkeit, daſs hier ein Irrtum vorliegt, wird aber zur Gewiſsheit, wenn man seine Beschreibung der ebenfalls nur in Gegenwart von Eisensalz möglichen Elektrolyse von Magnesium liest: „il se dépose seulement sur la lame négative une substance noire dont je n'ai pas encore déterminé la nature, mais qui n'est pas du magnésium“. Es dürfte wohl kein Zweifel sein, daſs man es hier in beiden Fällen — ebenso in den analogen von Ti und Be — lediglich mit einer Eisenabscheidung zu tun hatte.

Von Angaben über andere Darstellungen der Amalgame dieser Klasse ist nur die des äuſserst zersetzlichen Aluminiumamalgams aus beiden Metallen oder durch Elektrolyse von $HgNO_3$ an Al-Blechen zu erwähnen. Baille und Féry[1] haben durch Einwirkung von kochendem Hg auf Al sogar ein kristallisiertes erhalten, das beim Erwärmen kein Quecksilber abgibt. Ferner ist nach H. N. Warren[2] Si-Abscheidung durch Elektrolyse von alkoholischem $SiFl_4$ an Hg zu erhalten. Er läſst es aber offen, ob eine Verbindung eingetreten ist. Nach Cl. Winkler[3] vereinigt sich Si nicht mit Hg, auch wenn beide Elemente tagelang bis zu 300° erhitzt werden. Kohlenstoff scheint dagegen unter keinen Umständen Amalgam zu bilden.

Was die zweiwertigen Metalle dieser beiden Gruppen des natürlichen Systems betrifft, die ja auch mehr metallischen Charakter besitzen, so schlieſsen sie sich in ihrem Verhalten ganz der ersten Klasse an. Über Ga, In und Ge fehlen Literaturangaben. Da sie aber in denselben Untergruppen mit Tl, Sn und Pb zusammenstehen und diese leicht Amalgame und sogar wohl definierte Quecksilberverbindungen bilden, so wird es wohl auch bei ihnen der Fall sein. Daſs Pb und Sn Quecksilberverbindungen eingehen, sieht man auch daraus, daſs sie wie die Schwermetalle der 1. Klasse für Quecksilber durchdringbar sind, wenn man sie in Stangenform mit dem Fuſs in Quecksilber taucht.

Zur 3. Klasse gehören die übrigen Metalle.

---

[1] *Ann. Chim. Phys.* [6] 17 (1889), 246—256.

[2] *Chem. News* 60 (1889), 6.

[3] *Journ. prakt. Chem.* 91, 202.

Hier erfolgt die Abscheidung durch den Strom an Quecksilber stets. Aber letzteres kann das Fremdmetall nur in geringer Menge halten. Daher kommt es, daſs die oberste Schicht bei längerer Elektrolyse wegen ungenügender Diffusion des gebildeten Amalgams in das Innere nicht mehr imstande ist, Metall aufzunehmen. Wird nun weiter elektrolysiert, so scheidet es sich metallisch ab, da keine Rückwirkung mit dem Lösungsmittel eintreten kann wie in der 1. Klasse.

Im allgemeinen sind die Untersuchungen in der 3. Klasse zwar ziemlich lückenhaft, aber da die noch nicht untersuchten Elemente in ihrem sonstigen Verhalten den anderen ähneln, so dürfte wohl keine Ausnahme von der oben aufgestellten Gesetzmäſsigkeit bestehen.

Über die Anwendung der übrigen Methoden zur Amalgambildung in dieser Klasse läſst sich folgendes sagen: Die freien Metalle haben wenig Neigung, sich mit Quecksilber zu vereinen. So hat z. B. J. F. Daniell[1] einen Pt-Draht 6 Jahre lang in Quecksilber gelassen, ohne Auflockerung oder sonstige Veränderung zu finden. Allerdings tritt bei der Behandlung von platiniertem Platin mit Alkaliamalgam unter Wärmeentwicklung Amalgamierung ein. Es soll aber nach Berzelius II eine Kaliumplatinlegierung geben, was die Ursache der Verquickung sei. Nach Englisch[2] greift Quecksilber erst von 400° ab Platin an.

Ferner ist bekannt, wie schlecht sich Eisen amalgamieren läſst. Die Verquickung gelingt auch hier in Gegenwart von Alkaliamalgam. Doch tritt unter Wasser Zersetzung ein, das Quecksilber fällt herab und der Eisendraht bleibt blank zurück.

Fe, Co, Ni, Pt sind für Quecksilber undurchdringbar, was wohl auch für die anderen nicht untersuchten Metalle dieser Gruppe gelten wird.

Andererseits aber finden sich Angaben, daſs folgende Metalle kristallinische Amalgame liefern: Cr,[3] Pd,[4] Mn,[5] Co,[6] Ni,[6] Fe,[6] Pt,[6] Bi.[6] Leider sind die Untersuchungen nicht so eingehend wie in der 1. Klasse und enthalten nur selten Angaben über die Zusammensetzung der Kristalle.

---

[1] *Pogg. Ann.* **20**, 260 ff.
[2] *Wied. Ann.* **50**, 106.
[3] Dammer IV, S. 930.
[4] Dammer III, S. 893.
[5] Dammer IV, S. 746.
[6] Schumann, Diss. od. *Wied. Ann.* **43**, 101 ff.

I. Versuche über Amalgambildung der seltenen Erden an Hg-Kathoden.

Der experimentelle Teil der vorliegenden Arbeit beschäftigt sich mit der Frage, ob die Amalgambildung sich zur quantitativen Trennung von Metallen benutzen läfst. Hierbei war zunächst das Gebiet zu bestimmen, auf dem die Methode anwendbar ist. Über die Amalgame der seltenen Erden waren keine Angaben vorhanden. Es mufste daher versucht werden, ob sie überhaupt aus wässeriger Lösung darstellbar sind. Es stellte sich heraus, dafs dies nicht der Fall ist und dafs somit die seltenen Erden aus der Reihe der zu untersuchenden Körper ausscheiden. Untersucht wurden: Zr, Th, Ce, Y, Di.

Es würde zu weit führen, wenn ich alle diese Versuche mit negativem Ergebnis hier anführen wollte. Ich verweise für die Einzelheiten auf meine Dissertation.

Um den Einflufs des Wassers auf die abgeschiedenen Metalle zu vermeiden, wurden noch Versuche in Pyridin und absolutem Alkohol gemacht. So glatt die Elektrolyse der Leichtmetalle in ersterem geht, so schlecht ist die der Schwermetalle durchzuführen. Hierauf machen schon v. Lascsynsky und v. Gorski aufmerksam.[1] Sie zeigen, dafs diese Salze nicht ionisiert sind. Dasselbe ist auch bei den 3- und 4 wertigen Elementen der Fall. Es wurden folgende Salze mehrere Stunden lang mit 10 Volt bei einer Kathode von 0.3 qcm elektrolysiert in Pyridin: Thorsulfat (dies schien sich nicht oder nur spurenweise zu lösen), Chlorcer, Cernitrat, Yttriumsulfat — das ebenfalls nicht in Lösung zu gehen schien —, Yttriumnitrat, Didymnitrat und Aluminiumsulfat. Entweder ging überhaupt kein Strom durch oder ich konnte keine Abscheidungen erhalten. Versuche in absolutem Alkohol scheiterten ebenfalls. Yttriumnitrat gab hierbei gelblich-weifse Niederschläge, die in verdünnter Salpetersäure sofort löslich waren. Das Ergebnis dieses Teils der Untersuchung ist also, dafs es nicht möglich ist, Amalgame der seltenen Erden durch Elektrolyse der Salzlösungen an Hg-Kathoden zu erhalten.

II. Messungen der Zersetzungsspannungen der 2. Gruppe an Quecksilber.

Glaser hat in seiner Arbeit[1] bei der Elektrolyse der Alkali- und Erdalkalisalze 0.1 — 0.3 Volt über dem Abscheidungspunkt

[1] *Zeitschr. f. Elektrochem.* 4 (1898), 355 ff.

des Wasserstoffions einen Knick gefunden. Es war nun festzustellen, ob und wo sich bei den Elementen der 2. Gruppe diese Punkte am Quecksilber wiederfänden und ob an ihnen schon Amalgambildung einträte. DANNENBERG[1] hat nämlich in seiner Arbeit gezeigt, dafs der Punkt, den GLASER an Platin 0.24 Volt über der Abscheidung des Wasserstoffions in Kalilauge fand, an Quecksilber an derselben Stelle liegt.

Die Versuche geschahen in derselben Weise, wie sie von GLASER[2], BOSE[3] und DANNENBERG[4] des öfteren beschrieben worden sind. Gemessen wurde gegen eine Normalkalomelelektrode, von deren Konstanz ich mich durch öfteren Vergleich mit der eines anderen Praktikanten überzeugte. Sämtliche Kurven und Tabellen sind auf sie bezogen. Anbei gebe ich eine Übersicht über die Lage der verschiedenen Potentiale. Als Quecksilberkathode diente ein kleines Pfännchen von ca. 0.25 qcm.

Messungen der Zersetzungsspannungen.

Zur Einübung in die Methode wurden die Versuche von GLASER und DANNENBERG wiederholt mit Kalilauge.

A. Normale Kalilauge.

Wie sich aus der Übersicht der Potentiale ergibt, hätten meine gegen die N.El gemessenen Werte um 0.003 Volt gröfser sein müssen,

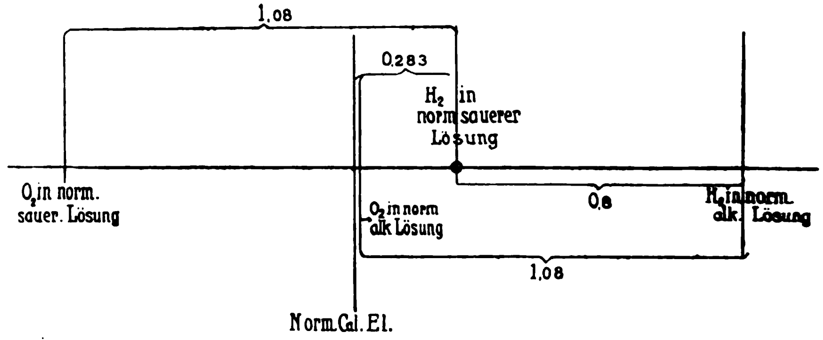


Fig. 1.

als wenn ich sie, wie GLASER, gegen O_2 in derselben Lösung gemessen hätte. Ich fand am Platin den 2. Knick bei 1.32 Volt, am

[1] COEHN u. DANNENBERG, *Zeitschr. phys. Chem.* 38, 5.
[2] l. c.
[3] *Zeitschr. f. Elektrochem.* 5 (1898), 153.
[4] l. c.

Quecksilber zu 1.34 Volt. Es ist also tatsächlich für dieses Ion keine die Versuchsgrenzen überschreitende Überspannung am Quecksilber zu beobachten (s. Fig. 1).

Schliefslich wurde noch eine Kurve an Quecksilber bei höherer Spannung aufgenommen. Als letzter Knick wurde 1.98 Volt gefunden. Dies ist erst der eigentliche Amalgamierungspunkt.

Tabelle I.

n-KOH an Quecksilber.

Galvanom.-Ausschlag	Spannung
2.3	1.257
2.4	1.310
2.4	1.324
2.4	1.334
2.9	1.350
3.1	1.360
3.3	1.376
4.7	1.490

Tabelle II.

n-KOH an Quecksilber.

Galvanom.-Ausschlag	Spannung
5.0	1.44
7.0	1.64
8.2	1.81
9.5	1.94
11.5	1.95
18.7	1.99
22.3	2.01
38.7	2.04

B. Gesättigte $BaCl_2$-Lösung.

Die Lösungen wurden mit festem Baryt geschüttelt, der auch bei allen Versuchen als Bodenkörper zugegen war. Am Platin finde ich den 1. Knick bei 1.07 Volt gegen die *n*-Kalomelelektrode, was nicht ganz genau dem theoretischen Punkt 1.045 Volt entspricht,

wie er sich aus der Hydroxylionenkonzentration berechnet. Den 2. Knick erhalte ich 0.09 Volt darüber, während ihn GLASER 0.105 Volt über dem Wasserstoffpunkt findet. Es ist aber zu berücksichtigen, daſs meine Lösung an Ba·· stärker konzentriert ist und der Punkt sich mit steigender Ba··-Konzentration verschieben muſs. Am Quecksilber erhielt ich diesen Punkt ziemlich undeutlich

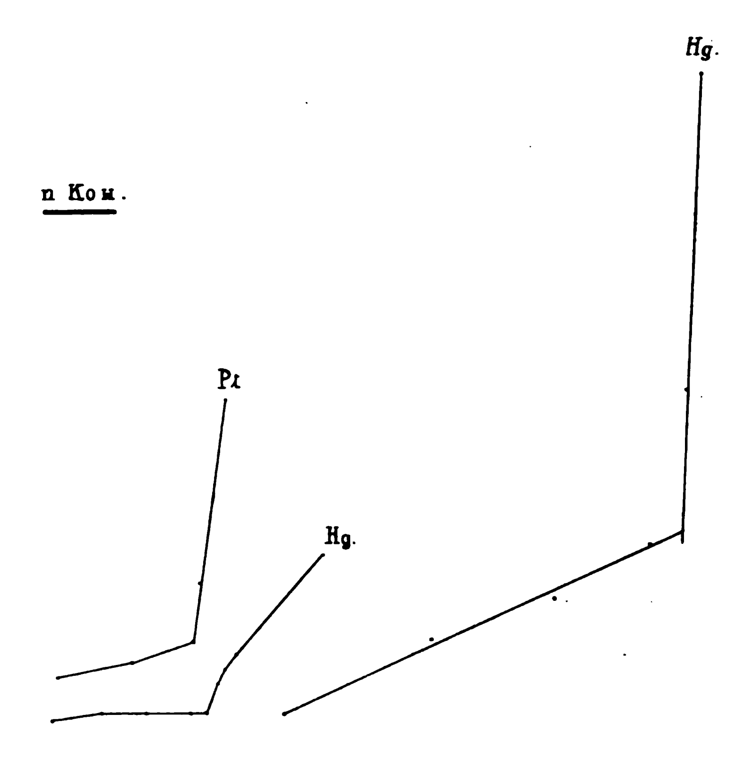


Fig. 2.

bei 1.215 Volt, d. h. 0.04 Volt über GLASERS Punkt an Platin. Bei einem Kontrollversuch erhielt ich 1.22 Volt. In normaler Lösung erhielt ich einen sehr deutlichen Knick bei 1.265 Volt an Quecksilber. Also auch beim Baryum verschiebt sich der zweite Knick im Sinne der Kationenkonzentration, wie GLASER dies bei den Alkalien gefunden hat. Amalgambildung tritt an diesem Punkt, wie sich später zeigen wird, noch nicht ein.

Tabelle III.

Gesättigtes $BaCl_2$ am Quecksilber.

Galvanom.-Ausschlag	Spannung
1.5	0.955
1.5	1.140
1.5	1.195
1.5	1.206
1.7	1.215
2.4	1.229
2.6	1.279
3.0	1.335
3.9	1.470

Tabelle IV.

n/1 $BaCl_2$ am Quecksilber.

Galvanom.-Ausschlag	Spannung
34.5	0.76
34.9	1.00
35.0	1.18
35.0	1.26
39.7	1.36
70.0	1.47

Fig. 3.

C. Gesättigtes Magnesiumchlorid.

Die Lösungen wurden mit festem Magnesiumhydrat im Überschufs geschüttelt. Sämtliche mit Magnesiumlösung aufgenommenen Kurven zeichnen sich durch eine ausgesprochene Unregelmäfsigkeit und Unsicherheit aus. Dies hängt wahrscheinlich mit der Schwerlöslichkeit des Hydroxyds zusammen: Oberhalb der Wasserstoffabscheidung, die ja wegen des geringen Gehalts an OH-Ionen ziemlich früh eintritt, wird die Umgebung der Kathode so alkalisch, dafs sich Hydrat abscheidet. Je nachdem dies dann durch die Gasperlen von der Kathode weggewirbelt wird, hat diese gröfsere oder kleinere Oberfläche. Die dadurch eintretende Widerstandsänderung mag das Schwanken der $i-e$ Kurve bedingen.

Eine gesättigte Lösung von $Mg(OH)_2$ ist 0.0002 normal. In ihr müfste der Wasserstoffpunkt bei 0.868 Volt gegen die Normalkalomelelektrode liegen. Da meine Lösungen noch weniger Hydroxylionen enthalten, mufs der Knick sich noch mehr nach der N. El. hin verschieben. In der Tat erhalte ich als ersten Knick 0.78 Volt.

Glaser findet seinen zweiten Punkt bei 0.315 Volt über dem H·-Knick. Es ist mir nicht im geringsten möglich gewesen 0.315 Volt über diesen Punkt, auch nur in der Nähe, einen Knick zu finden, weder am Platin noch am Quecksilber. Ich finde aber übereinstimmend an beiden ungefähr 0.5 Volt über dem Wasserstoffpunkt einen zweiten Knick. Es ist vielleicht nicht unmöglich, dafs Glaser dadurch zu einem falschen Punkt gekommen ist, dafs er, um eine basische Lösung zu erhalten, KOH zugesetzt hat. Er schreibt in seiner Dissertation S. 42: „Um ganz sicher zu gehn, fügte ich noch einige Tropfen einer verdünnten Kalilauge hinzu.“ In der Tat liegen die Punkte für Kalium und Magnesium bei Glaser dicht beieinander. Beim Baryt hat dieser Zusatz nichts geschadet, da hier der dem Baryum eigentümliche Knick tiefer liegt, als der der Kaliumverunreinigung. Beim Magnesium ist es aber umgekehrt.

Tabelle V.

$MgCl_2$ an Platin.

Galvanom.-Ausschlag	Spannung
1.4	0.490
1.5	0.633
1.6	0.710
1,6	0.739

Tabelle V (Fortsetzung).

Galvanom.-Ausschlag	Spannung
1.6	0.773
2.0	0.779
2.1	0.789
2.3	0.800
2.5	0.809
2.6	0.820
2.8	0.828
3.4	0.845
3.9	0.858
4.1	0.870

Tabelle VI.

$MgCl_2$ an Platin.

Galvanom.-Ausschlag	Spannung
10.8	0.915
22.7	1.150
35.5	1.295
37.5	1.336
48.0	1.358
67.0	1.405
74.0	1.435

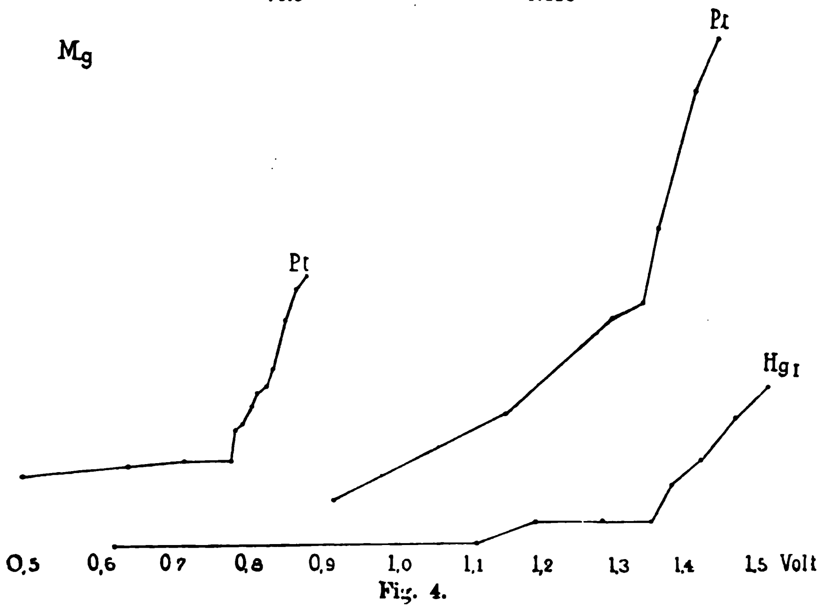


Fig. 4.

Tabelle VII.

$MgCl_2$ am Hg.

Galvanom.-Ausschlag	Spannung
1.4	0.620
1.5	1.101
1.8	1.180
1.8	1.280
1.8	1.352
2.3	1.376
2.6	1.415
3.2	1.465
3.6	1.503

D. Normale Natronlauge.

Der Vollständigkeit halber nahm ich dann noch eine Kurve an Quecksilber auf mit Natronlauge.

Tabelle VIII.

n/1 NaOH an Hg.

Galvanom.-Ausschlag	Spannung
2.6	0.56
2.7	0.91
2.8	1.05
2.9	1.10
3.1	1.19
3.2	1.20
3.3	1.30
7.7	1.45
13.7	1.59

Glaser findet den Knick an Platin bei 1.32 Volt, d. h. gegen die N. El. bei 1.323 Volt. Auf meiner Kurve liegt er bei 1.34, also tritt auch bei Natrium an Quecksilber der zweite Punkt an derselben Stelle auf. Dies war ja auch zu erwarten nach den entsprechenden Versuchen mit Kalium.

Das Ergebnis dieses Abschnitts ist also, daſs ich die von Glaser bei der Aufnahme kathodischer Zersetzungsspannungen an Pt etwas über dem Wasserstoffpunkt gefundenen Knicke an Quecksilber für Na und Mg an derselben Stelle finde, wie er am Platin.

Bei Baryum tritt an Quecksilber der 2. Punkt um 0.04—0.045 Volt höher auf als am Platin, was wohl auf Versuchsfehler zurückzuführen sein wird.

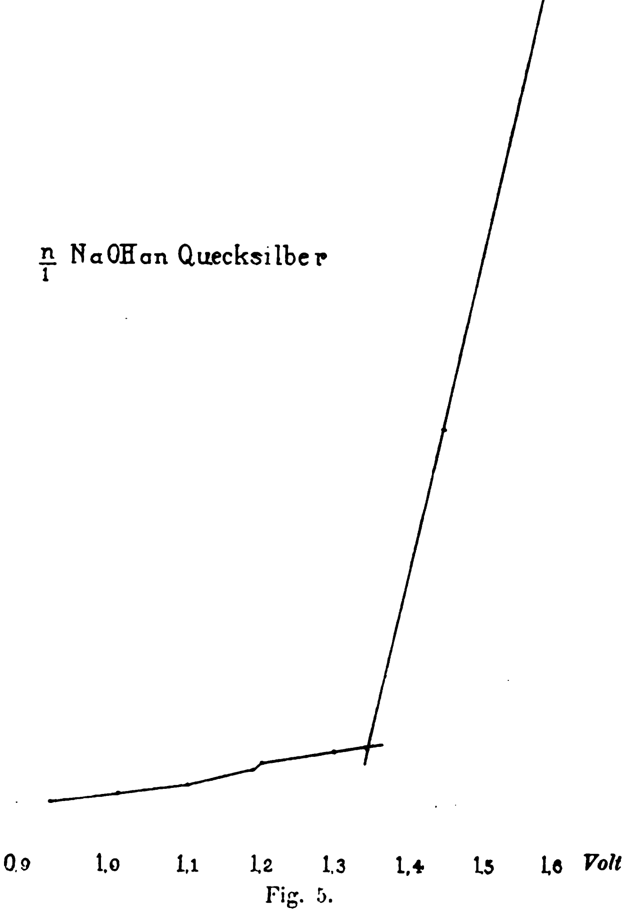


Fig. 5.

Eine andere Deutung dieser Knicke als es in der Coehn-Dannenbergschen Arbeit[1] geschah, nämlich die Vermutung, dafs es sich hier um die Abscheidung eines komplexen Ions der Formel MH_2 handelt, konnte nicht gegeben werden.

Eine eingehende Studie über die Lage dieser merkwürdigen Knickpunkte verschiedener Salze an allen möglichen Metallarten würde darüber vielleicht weiteren Aufschlufs bringen.[2]

[1] l. c.

[2] Über die weiteren Ergebnisse der Versuche in der 2. Gruppe, vgl. die Arbeit von A. Coehn und Wilh. Kettembeil, dieses Heft, S. 198.

III. Untersuchungen über Alkaliamalgame.

Durch eine Reihe von Arbeiten[1] ist festgelegt, dafs bei der Aufnahme der kathodischen Zersetzungsspannungen von Alkali- oder Erdalkalisalzen sich einige Zehntel Volt über dem Abscheidungspunkt für das Wasserstoffion ein zweiter Knickpunkt in der $\frac{di}{de}$-Kurve befindet, der wahrscheinlich einem komplexen Ion der Formel MH_2 zukommt. Wenn dies der Fall wäre, so müfste man bei der Elektrolyse an Quecksilber unterhalb des Punktes, wo sich das Alkaliion selbst abscheidet, nur ein Drittel Ausbeute von Amalgam bekommen.[2]

Um dies zu prüfen, unternahm ich eine Reihe von Versuchen: Für Kalium würde der fragliche Punkt, gemessen gegen die Normal-Kalomel-Elektrode, bei 1.4 Volt liegen. Es wurde nun eine Lösung von $K^{\cdot}$ mit verschiedener Spannung von 1.4 Volt kathodischer Polarisation ab aufwärts einige Zeit lang elektrolysiert.

Diese Versuche hatten das eindeutige Ergebnis, dafs unterhalb des Punktes, wo sich das Alkaliion selbst abscheidet, überhaupt keine Amalgambildung eintritt, sondern nur Wasserstoffentwicklung, und dafs von diesem Punkte ab je nach den Versuchsbedingungen die $\frac{di}{de}$-Kurve mehr oder weniger gegen die *e*-Achse geneigt, aber immer stetig verläuft.[3] Auch Versuche in Kältemischung (-5 bis -3^0) (um durch die Temperaturerniedrigung die Zersetzungsgeschwindigkeit des etwa gebildeten Amalgams möglichst herabzudrücken) gaben kein anderes Resultat. Trotzdem ist ja noch nicht die Möglichkeit ausgeschlossen, dafs sich zwar Amalgam gebildet, aber sofort wieder zersetzt hätte. Die Versuche bei so tiefen Temperaturen zu wiederholen, dafs die Zersetzungsgeschwindigkeit genügend herabgedrückt ist, wird wohl wegen des Ausfrierens der Lösungen nicht möglich sein.

---

[1] Nernst, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **30**, 1547. 1897.
Glaser, *Zeitschr. f. Elektrochem.* **4** (1898), 355 ff.
Coehn und Dannenberg, *Zeitschr. phys. Chem.* **38**, 5.

[2] Darauf weist auch J. Brode in seinem Referat über die Coehn-Dannenbergsche Arbeit hin.

[3] Genau dasselbe hat auch F. Glaser (1) gefunden, bezüglich des Verlaufes der $\frac{di}{de}$ - Kurve bei der Alkaliamalgambildung; vergl. *Zeitschr. f. Elektrochem.* 1902, Heft 32, S. 552.

Während es also unmöglich war, den erhofften direkten Beweis der Existenz des KH_3-Ions zu erbringen, gelang es dafür einen anderen viel erörterten Punkt aufzuklären.

Wie schon seit Berthelot[1] bekannt ist, erhält man Kaliumamalgam, wenn man Natriumamalgam unter Kalilauge bringt. Dies ist sehr überraschend, wenn man bedenkt, dafs Kalium die gröfsere Lösungstension hat. Wendet man nun die Nernstsche Formel für eine elektromotorische Kraft auf diesen Vorgang an, so kommt man zu dem Schlufs, dafs 1. ein Na-Amalgam der Konzentration a äquipotentiell einem K-Amalgam der Konzentration b sein mufs und dafs 2. auch in umgekehrter Richtung Natriumamalgam entsteht, wenn man unter die Lösung eines Natriumsalzes Kaliumamalgam bringt. Dies geht direkt aus der Formel:

$$\ln \frac{C_1}{c_1} = \ln \frac{C_2}{c_2}$$

hervor, wo sich die Indices $_1$ auf K, die anderen auf Na beziehen mögen. C_1 und C_2 bedeuten die Lösungstensionen der Metalle im Amalgam, c_1 und c_2 die Konzentrationen der Metallionen im Elektrolyten.

Im folgenden sind die Untersuchungen über die Richtigkeit dieser Folgerungen wiedergegeben.

Kaliumamalgam wurde unter Kalilauge gegossen und die Flüssigkeit durch einen mit Watte gefüllten Heber mit einem Gefäfs verbunden, das mit gleich stark konzentrierter Natronlauge gefüllt war. In dieses Gefäfs tauchte ein kleines Pfännchen mit Quecksilber, das durch äufsere Leitung mit dem Kaliumamalgam verbunden war. Für den Nachweis geringer Mengen von Alkaliamalgam hat sich folgende Methode als besonders empfindlich erwiesen. Nach einigen Minuten wurde das Pfännchen herausgenommen, schnell abgespült und in eine konzentrierte Lösung von Ammoniumchlorid getaucht: Es bildete sich stets unter geringer Wasserstoffentwicklung das durch sein Aufblähen so charakteristische Ammoniumamalgam: ein Beweis, dafs sich Natriumamalgam gebildet hatte. Die Flüssigkeit in dem Gefäfs mit Natronlauge stand stets höher als die Kalilauge. Dadurch wurde vermieden, dafs etwa Spuren von Kalilauge bis zum Quecksilber gelangten. Denn in diesem Falle hätte es sich ja nur um eine Konzentrationskette für Kaliumamalgam gehandelt.

[1] *Ann. Chim. Phys.* [5] 18 (1879), 433.

Gleichzeitig mafs ich in einer Reihe von Fällen sowohl die Potentiale der stromliefernden Amalgame, als auch die der von ihnen gebildeten, wie sie hier verzeichnet sind. Die Potentiale sind gegen die Normalkalomelelektrode gemessen.

1. Na_xHg_y | NaCl | KCl | Hg — 2.19 — 2.15
2. Na_xHg_y | NaCl | KCl | Hg — 2.20 — 2.08
3. K_xHg_y | KCl | NaCl | Hg — 2.19 — 2.11
4. K_xHg_y | KCl | NaCl | Hg — 2.20 — 2.10

Die Zahlen links geben das Potential des stromliefernden Amalgams gegen seine Lösung an. Die rechten Zahlen beziehen sich auf die durch den Strom gebildeten Amalgame. Hierdurch ist der Beweis geliefert, dafs sowohl für Kalium als auch für Natrium die nachweisbare Amalgambildung bei einem höheren Potential als dem des komplexen Ions erfolgt.

Eine Bestätigung dafür und gleichzeitig einen zahlenmäfsigen Beleg für die hier herrschenden Verhältnisse liefern uns die Arbeiten von Sack und Reuter über Alkaliamalgame.

Sack und Reuter haben in eingehenden Arbeiten[1] die Abhängigkeit der Potentiale der Alkaliamalgame von der Amalgamkonzentration untersucht. Da aber in wässeriger Lösung bei gewöhn-

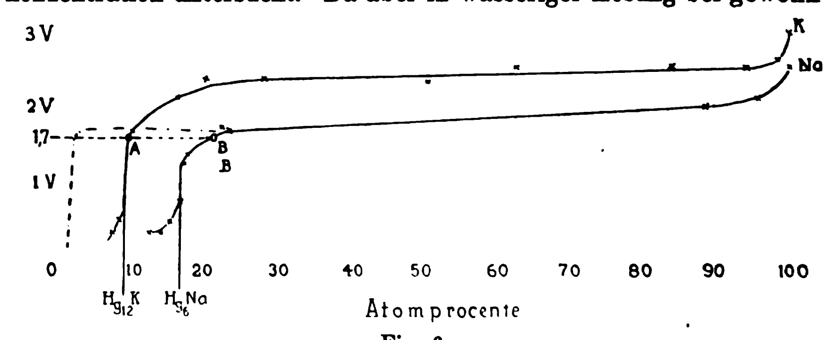


Fig. 6.
Alkaliamalgampotentiale bei -80^0 nach Sack und Reuter.

licher Temperatur die Versuche zu inkonstante Werte ergaben, haben sie bei -80^0 gearbeitet, um feste Kathoden zu haben. Da

[1] Haber u. Sack, *Zeitschr. f. Elektrochem.* 1902, 245.
Reuter, *Zeitschr. f. Elektrochem.* 1902, 801 ff.
Sack, *Z. anorg. Chem.* 34, 286.

die Alkalilaugen bei dieser Temperatur ausfrieren, so wurde als Elektrolyt wasserfreier Methylalkohol mit 1.56 % LiCl benutzt. Fig. 6 gibt ihre Messungen wieder.[1] Die Potentiale sind bezogen auf eine HgO-Normalelektrode, sind also um ca. 0.13 Volt kleiner, als wenn sie auf meine Normalelektrode bezogen werden.

Da nun die Oberfläche der festen Elektrode bei der Berührung mit dem Elektrolyten Alkali abgeben mufs und dieses wegen des festen Zustandes der Elektrode nicht aus dem Innern nachdiffundieren kann, so finden Haber und Sack natürlich edlere Werte, als der gewöhnlichen Temperatur entspricht. Es wird also sozusagen die Potentialkurve nach rechts auseinandergezerrt. Während ihr z. B. für Natrium bei gewöhnlicher Temperatur die —.—Kurve entspricht, verläuft sie in Kältemischung in der angegebenen Weise.

Nehmen wir an, dafs für beide Metalle die Potentiale auf diese Weise in gleichem Mafse edler werden und dafs für beide der Temperaturkoeffizient ungefähr gleich ist, so können die gefundenen Werte als Grundlage für folgende Überlegungen dienen:

1. Wenden wir die Nernstsche Formel für die Berechnung einer elektromotorischen Kraft auf die wechselseitige Amalgambildung an, so gilt folgendes: Gleiche Ionenkonzentration vorausgesetzt, können wir nach der Gleichung

$$RT \ln \frac{C_1}{c_1} = RT \ln \frac{C_2}{c_2}$$

nur so lange das Strom liefernde Amalgam arbeiten lassen, bis $C_1 = C_2$ geworden ist. Unter Voraussetzung gleicher Ionenkonzentration können wir die Lösungstension direkt den Potentialen gleich setzen. Daraus folgt, dafs die Lösungstensionen mit den Amalgamkonzentrationen nicht linear zunehmen. Ihre Abhängigkeit voneinander ist durch jene Potentialkurven gegeben.

2. Wir können direkt aus der Figur 𝑓 ablesen, bis zu einem wie konzentrierten Amalgam des einen Metalls wir mit einem bestimmten Amalgam des anderen kommen können. Nehmen wir z. B. an, wir hätten das Natriumamalgam *B*, das 21 Atomprozenten Natrium entspricht. Aus der Zeichnung folgt dann, dafs man damit Kaliumamalgame bis zu 9 Atomprozent Kalium darstellen kann, da deren Potentiale bei jenen Versuchsbedingungen noch unter 1.7 Volt liegen, dem Potential des beliebig herausgegriffenen

[1] Nach *Zeitschr. f. Elektrochem.* 1902, 806 und *Z. anorg. Chem.* 34, 348.

Punktes *B*. Ebenso kann man mit einem Kaliumamalgam der Konzentration *A*, d. h. mit 9 Atomprozenten K, Natriumamalgame bis zu 21 Atomprozenten Natrium erhalten. Damit die Konstanz der elektrischen Ladungen bewahrt bleibt, mufs natürlich die Menge des Kathodenquecksilbers entsprechend gewählt werden.

Nehmen wir also an, wir hätten als stromliefernde Quelle ein Na-Amalgam der Konzentration *B*, das im ganzen 1 g Äquivalent Natrium enthält. Die Zersetzung ginge ohne Verlust vor sich und als Kathode diene ebensoviel Quecksilber, als im Amalgam vorhanden ist, dann können wir nicht mehr als $^1/_2$ g Äquivalent K abscheiden, denn wenn das gebildete K-Amalgam auf die halbe Konzentration der stromliefernden gekommen ist, hat es auch dessen Potential erreicht. Der Rest des in Lösung gehenden Na kann nur noch dazu dienen, Wasserstoff frei zu machen. Würden wir aber an der Kathode die doppelte Menge Quecksilber verwenden, dann wären wir imstande, genau ein Äquivalent Kalium abzuscheiden. Entsprechendes gilt für den umgekehrten Prozefs.

Diesen Gedanken können wir verallgemeinern und auf die Arbeit von Le Blanc[1] anwenden. Le Blanc hat die Potentiale verschiedener beliebig konzentrierter Amalgame der Alkalien und Erdalkalien gegen einen Zn-Stab gemessen. Wenn er z. B. für ein Ca-Amalgam das Potential 1.13 findet, für Na-Amalgam aber 1.07, so heifst das, dafs man mit seinem Ca-Amalgam sein Na-Amalgam hätte bilden können, während man ja sonst Alkaliamalgam zur Darstellung der übrigen benutzt.

IV. Schlufs. Zusammenfassung.

Fassen wir noch einmal kurz die Ergebnisse dieser Arbeit zusammen, so läfst sich sagen:

1. Ordnet man die Metalle des natürlichen Systems nach ihrer Tendenz zur Amalgambildung, so erhält man 3 Klassen:

Eine ausgesprochene Neigung dazu ist vorhanden bei den zwei ersten Gruppen. Bei den zwei nächsten Gruppen verschwindet sie fast völlig. Eine Mittelstellung nehmen die übrigen Metalle ein.

2. Eine Amalgambildung der seltenen Erden bei der Elektrolyse ihrer Lösungen an Quecksilberkathoden findet nicht statt.

3. Nach Nernst scheidet sich bei der Elektrolyse von Alkalisalz bei ungefähr 1.4 Volt kathodischer Spannung ein komplexes

[1] *Zeitschr. phys. Chem.* 5, 476.

Ion ab, dem die Formel MH_3 zukommt.[1] Man müfste also oberhalb dieses Punktes Amalgambildung mit $^1/_3$ Stromausbeute erhalten. Es konnte aber von diesem Punkte ab bis zu dem, wo sich das Metallion selbst abscheidet, keine Amalgambildung erzielt werden, auch nicht in Kältemischung, vielmehr trat nur Wasserstoffentwickelung auf. Als Grund dafür ist anzunehmen, dafs bei diesen äufserst schwachen Strömen das gebildete Amalgam sich zu schnell zersetzt, also dem Nachweis entzieht.

4. Die von Glaser bei der Elektrolyse von Na, Ba, Mg an Platinkathoden gefundenen Knicke in den Zersetzungsspannungskurven etwas oberhalb des Wasserstoffs befinden sich an derselben Stelle, wenn man Quecksilberkathoden verwendet, was in Übereinstimmung steht mit den analogen Untersuchungen von Coehn-Dannenberg für Kalium.

5. Dafs sich mit Natriumamalgam unter Kalilauge ein Kaliumamalgam bildet, ist schon lange bekannt und war auch nach den Berthelotschen Zahlen für die Zersetzungswärmen der Alkaliamalgame zu erwarten. Es konnte aber gezeigt werden, dafs man auch mit Kaliumamalgam unter NaOH Natriumamalgam darstellen kann. Den Schlüssel zum Verständnis dieses scheinbaren Widerspruchs bietet die Nernstsche Formel für eine elektromotorische Kraft.

Herrn Professor Coehn, der diese Arbeit veranlafst und durch dauernde Anteilnahme gefördert hat, sage ich meinen verbindlichsten Dank. Ferner ist es mir eine angenehme Pflicht, Herrn Professor Nernst, in dessen Institut die Arbeit ausgeführt wurde, bestens zu danken für vielfache Ratschläge und Anregungen. Ebenso danke ich Herrn Dr. Bose für gelegentlichen Rat.

[1] Nernst, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **30** (1897), 1547.
Glaser, *Zeitschr. f. Elektrochem.* **4** (1898), 355.
Coehn u. Dannenberg, *Zeitschr. phys. Chem.* **38** (1901), 609.

Göttingen, Institut für physikalische Chemie, Oktober 1903.

Bei der Redaktion eingegangen am 10. November 1903.

Revision des Atomgewichtes von Eisen.

2. Mitteilung:

Die Analyse des Ferrobromids.

Von

GREGORY PAUL BAXTER.[1]

Eine vor 4 Jahren in diesem Laboratorium ausgeführte Atomgewichtsbestimmung des Eisens durch Reduktion des Oxyds mit Wasserstoff führte zu dem Werte 55.883 (O = 16.000).[2] Da das jetzt gebräuchliche Atomgewicht 56.02 von dem angeführten Werte so wesentlich abweicht, schien es ratsam zu sein, die fragliche Konstante nach einer durchaus abweichenden Methode von neuem zu bestimmen.

Bromide lassen sich mit gröfster Leichtigkeit und Genauigkeit analysierten, vorausgesetzt dafs sie in reinem Zustande gewonnen werden können. Da das Ferribromid viel zu unbeständig bei hohen Temperaturen ist, um sich vollständig trocknen zu lassen, so wurde als Analysenmaterial das Ferrobromid gewählt. Dieses Salz oxydiert sich in Gegenwart feuchter Luft sehr schnell; da aber das Ferribromid durch Hitze leicht in Ferrobromid und Brom gespalten wird, so schien es möglich zu sein, auf diese Weise das Ferrosalz vollständig vom verunreinigenden Ferrisalz freizuhalten, indem man es bei hoher Temperatur in trockenem Bromwasserstoffgas erhitzte.

Ferrobromid wurde dargestellt durch Erhitzen von metallischem Eisen in einem Strome von trockenem Stickstoff und Bromwasserstoff bei einer Temperatur, die hinreichend hoch war, das erhaltene Salz zu sublimieren. Beim Entfernen des Sublimats aus dem Rohr mufste das Salz notwendig mit feuchter Luft in Berührung kommen

[1] Aus den *Proc. Am. Acad.* **39** ins Deutsche übertragen von J. KOPPEL.

[2] RICHARDS und BAXTER, *Proc. Am. Acad.* **35**, 253. — *Z. anorg. Chem.* **23** (1900), 245.

und sich dabei mit einer dünnen Schicht von Ferrisalz bedecken. Es wurde dann längere Zeit in einem Strom von trockenem Stickstoff und Bromwasserstoff erhitzt. Um festzustellen, ob das Ferrisalz auf diese Weise zersetzt worden war, wurden Proben des Produktes in frisch ausgekochter saurer Lösung von Ammoniumsulfocyanat aufgelöst. Wenn die Bromwasserstoffsäure und das Ferrobromid kein Chlor enthielten, so gibt das in der beschriebenen Weise erhaltene Salz mit dem Sulfocyanat kaum eine bemerkbare Färbung, ein Beweis, dafs die Reduktion vollständig gewesen ist. Wenn andererseits das Ferrobromid aus käuflichem Brom hergestellt war, so konnte es niemals vollständig vom Ferrisalz befreit werden; allerdings zeigte der kalorimetrische Vergleich mit einer Standardlösung von Ferrisalz, zu der Ammoniumsulfocyanat hinzugefügt wurde, dafs die Menge des dreiwertigen Eisens nicht mehr betrug als 0.02 $^0/_0$. Die schwierigere Reduktion des Ferrichlorids ist zweifellos die Ursache dieses Unterschiedes im Verhalten der beiden verschiedenen Materialien.

Der Apparat, mit dem diese Versuche ausgeführt wurden, war im wesentlichen identisch mit dem, der für die Bestimmungen des Atomgewichtes von Kobalt,[1] Nickel[2] und Uran[3] in diesem Laboratorium benutzt worden war. Ein Gemisch von Luft und Ammoniak wurde über erhitzte Spiralen vom Kupferdrahtnetz geleitet und das überschüssige Ammoniak sodann durch Schwefelsäure absorbiert. Nachdem das teilweise getrocknete Gas eine kleine Flasche mit Brom passiert hatte, wurde es durch Bromwasserstoffsäure geleitet, in der roter Phosphor suspendiert war, durch den das Brom in Bromwasserstoffsäure übergeführt werden sollte. Durch geeignete Trockenmittel wurde dann das Gas getrocknet. Das reine Eisen befand sich in einem unglasierten Porzellanschiffchen, welches in einem durch einen Fletcherofen erhitzten Porzellanrohr stand. Beim Überleiten des Gemisches von Stickstoff und Bromwasserstoffgas über das heifse Eisen bildete sich Ferrobromid, und da die Temperatur so hoch gehalten wurde, dafs das Ferrobromid sublimieren konnte, so wurde das Salz von dem Gasstrome mitgenommen und in einem engeren Porzellanrohr abgesetzt, das in das weitere Rohr hineinragte. Sobald das innere Ende des engeren Rohres mit Bromid

[1] Richards u. Baxter, *Proc. Am. Acad.* **33**, 117; *Z. anorg. Chem.* **21**, 250 und **22**, 221.

[2] Richards u. Cushman, *Proc. Am. Acad.* **33**, 99; *Z. anorg. Chem.* **20**, 352.

[3] Richards u. Merigold, *Proc. Am. Acad.* **37**, 378; *Z. anorg. Chem.* **31**, 235.

gefüllt war, liefs ich den Ofen eine Zeitlang abkühlen und brachte dann das sublimierte Salz noch warm in das Wägeglas. Die dem Porzellan anliegenden Teile des Präparates wurden für die Analyse niemals benutzt. Das Bromid im Platinschiffchen wurde dann in einem Strome von Stickstoff und Bromwasserstoff 1 Stunde oder länger erhitzt. Nach dem Erkalten des Schiffchens wurden diese Gase zuerst durch Stickstoff, sodann durch trockne Luft verdrängt, worauf das Schiffchen, ohne mit Feuchtigkeit in Berührung zu kommen, in ein Wägeglas gebracht wurde, mit Hilfe des Einfüllapparates, der für diesen Zweck in unserem Laboratorium schon so häufig benutzt worden ist.[1]

Wie bereits vorher gesagt, enthält das anf diese Weise erhaltene Ferrobromid keine wägbaren Mengen von Ferrisalz und ist in trockener Luft vollkommen beständig. Die Farbe des reinen Salzes wechselt vom Lichtgelb bis Dunkelbraun je nach der Dicke der Kristalle.

Einige Male wurde das Platinschiffchen, welches das Salz während des Trocknens enthielt, mit einem schwarzen Häutchen bedeckt, das beim Erhitzen verschwand, ohne das eine Gewichtsänderung zu konstatieren war. Da eine ähnliche Schwierigkeit niemals vorher beim Erhitzen von Platin in Bromwasserstoff aufgetreten war, so wurde die Erscheinung zuerst der Gegenwart von Ferro- oder Ferrisalz zugeschrieben; aber die Umwandlung des Platins in eine brüchige Form schien auf eine andere Ursache dieser Erscheinung hinzudeuten. Ich argwöhnte die Gegenwart von Phosphorverbindungen in dem Gasgemisch, und Proben mit Ammoniummolybdat in dem Salz und in der im Apparate hergestellten und in Wasser aufgefangenen Bromwasserstoffsäure deuteten jedesmal auf Phosphorsäure hin. Die Quelle der letzteren war leicht aufzufinden.

Wenn Brom eine hinreichend lange Zeit in eine Lösung von Bromwasserstoff geleitet wird, die roten Phosphor enthält, so bildet sich ein gelber kristallisierter Beschlag auf den Wänden der Flasche oberhalb der Lösung. Dieser gelbe Stoff ähnelt dem Phosphorpentabromid im Aussehen und gibt bei der Behandlung mit Wasser viel Bromwasserstoffsäure ab; es ist also das Pentabromid. Da das Pentabromid bei gewöhnlichen Temperaturen nicht flüchtig ist, während sich das Tribromid verflüchtigt, so ist die Bildung des Pentabromids wahrscheinlich zurückzuführen auf eine Verflüchtigung

[1] Richards und Parker, *Proc. Am. Acad.* **32**, 59.

des Tribromids aus der Lösung und darauf folgende Umwandlung in Pentabromid durch das Brom, das beim Hindurchgehen durch die Flasche nicht reduziert wird. Offenbar können beide Substanzen in merklichen Quantitäten nicht gebildet werden, so lange die Lösung in der Flasche sehr verdünnt ist. Der Wasserdampfdruck der Lösung ist jedoch niemals hoch, da die Konzentration der Bromwasserstoffsäure sich auf ihrem Maximum befindet und der Druck noch weiter vermindert wird, wenn die Konzentration der phosphorigen und der Phosphorsäure in der Lösung anwächst. Dann wird eventuell der Wasserdampfdruck der Lösung so geändert, dafs die Existenz der Phosphorbromide möglich wird. Die Beschädigung des Platinschiffchens war offenbar zurückzuführen auf die Gegenwart von Phosphorverbindungen in dem Gasgemisch.

Um die Spuren von Brom zu entfernen, die der Reduktion in der ersten Flasche mit Bromwasserstoffsäure und Phosphor entgingen, wurden die Gase nach dem Passieren dieser Flasche immer durch ein kurzes U-Rohr mit denselben Stoffen geleitet. In diesem U-Rohr wurde die Konzentration der Phosphorsäuren niemals hoch, es war aber klar, dafs ein solches Rohr nicht hinreichte, um die Phosphorbromide vollständig zu entfernen. Deswegen wurde ein zweites U-Rohr eingefügt, das gefüllt war mit Perlen, die mit Bromwasserstoffsäure befeuchtet waren; es wurde dafür Sorge getragen, dafs in der Flasche, die zur Bereitung der Bromwasserstoffsäure diente, Phosphorsäure nicht in gröfserer Konzentration auftrat. Nachdem der Apparat in dieser Weise modifiziert war, blieb das Schiffchen in Aussehen und Gewicht vollständig unverändert.

Die beschriebenen Erscheinungen traten bei der vorliegenden Untersuchung besonders deutlich auf, weil die Herstellung und die Sublimation des Ferrobromids sehr grofse Mengen von Bromwasserstoff erforderte. Auch weil das Bromid aus einer Gasatmosphäre sich kondensierte, waren die Bedingungen so, dafs ein Maximalbetrag von Phosphor zurückgehalten werden konnte. Beim Kobalt- und Nickelbromid andererseits wurde die Darstellung durch Bromdampf bewirkt, wobei nur sehr wenig Bromwasserstoff zur Verwendung kam. Nur während des Trocknens der Salze kamen sie mit Bromwasserstoff für längere Zeit in Berührung und auch dann konnte die Verunreinigung nur oberflächlich stattfinden. Tatsächlich war es unmöglich, in den beiden genannten Bromiden zurzeit auch nur die geringsten Spuren von Phosphor aufzufinden.

Es bot beträchtliche Schwierigkeiten, ein Ferrobromid darzustellen, das sich in Wasser klar löste. Die ersten Proben enthielten aufser der Kieselsäure aus den neuen Porzellanrohren einen geringen schwarzen Rückstand, der beim Erhitzen rot wurde und wahrscheinlich aus Ferro-Ferrioxyd bestand. Die Menge dieses Rückstandes wurde sehr vermindert durch Anwendung grofser Mengen Bromwasserstoffsäure während der Sublimation. Diese Rückstände wurden auf kleinen Filter abfiltriert, geglüht und gewogen. In keiner der Proben für die Analyse betrug das Gewicht des unlöslichen Rückstandes mehr als $^1/_{30}$ % vom Gewicht des angewandten Salzes. Sogar in dem besten Material enthielt der unlösliche Rückstand Spuren von Phosphorsäure. Bei der Analyse 2 (S. 251) wurde die Phosphorsäure im Rückstand durch Fällung mit Ammoniummolybdat bestimmt, gefunden wurde 0.0001 g. Es war leicht zu zeigen, dafs sich die gesamte Phosphorsäure in unlöslichem Rückstand befand, denn im Filtrat vom Silberbromid bei Analyse 4 wurde nach starkem Eindampfen und Behandlung mit Ammoniummolybdat keine Bildung eines sichtbaren Niederschlages bemerkt. Ein Fehler wird also durch die Gegenwart von Phosphorsäure in die Analyse nicht eingeführt.

Die Bestimmung des Broms im Ferrobromid bot einige Schwierigkeiten, weil unter gewissen Bedingungen Ferrosalze Silber aus seinen Lösungen ausfällen können. Deswegen war es offenbar erforderlich, die Ferrobromidlösung vor dem Zusatz des Silbernitrats zu oxydieren. Wasserstoffsuperoxyd ist bei gewöhnlicher Temperatur ein zu langsam wirkendes Oxydationsmittel; Kaliumpermanganat wirkt zu heftig ein, da es aus dem Salz Brom frei macht. Sogar Kaliumbichromat macht Brom frei, wenn es in einer Konzentration angewendet wird, wie man sie zu den üblichen analytischen Zwecken benutzt. Verwendet man aber eine sehr verdünnte Lösung von Bichromat und setzt die Schwefelsäure gleichzeitig mit diesem nur in der theoretisch notwendigen Menge zu, so dafs die Geschwindigkeit der Reaktion nach Möglichkeit vermindert wird, und bringt man schliefslich die Lösung von Bichromat und Schwefelsäure unter die Oberfläche der Ferrobromidlösung, so dafs etwa freigemachtes Brom von dem Ferrosalz aufgenommen wird, bevor es aus der Lösung entweichen kann, so ist die Oxydation ohne irgend welchen durch Jodstärkepapier nachweisbaren Verlust an Brom ausführbar. Aufserdem ist eine vollständige Oxydation nicht erforderlich, denn obgleich verdünnte Lösungen von Ferro- und Silbersalzen beim Stehen Silber abscheiden,

so findet diese Silberreduktion doch nicht statt, wenn beträchtliche Mengen von Ferrisalzen vorhanden sind.

Reinigung der Materialien.

Reines Eisenoxyd wurde genau in der gleichen Weise dargestellt wie bei der früheren Untersuchung über das Oxyd.[1] Um das Oxyd in Metall zu verwandeln, wurde ein Teil in einem Ammoniakstrom erhitzt, da jedoch das in gewöhnlichem Ammoniak reduzierte Metall bei der Auflösung in Schwefelsäure einen Kohlerückstand hinterläfst, der zurückzuführen ist auf die Gegenwart von Aminen im Ammoniak, so wurde alles Material, welches benutzt wurde (abgesehen von dem Analysenmaterial bei Nr. 1) in reinem elektrolytischen Wasserstoff reduziert.[2]

Das Silber wurde gereinigt nach der Methode, die in diesem Laboratorium üblich ist; nur wurden die elektrolytisch gewonnenen Kristalle schliefslich in einem Strome von reinem Wasserstoff anstatt im Vakuum geschmolzen. Sogar schwammiges Silber schliefst keine merklichen Mengen von Wasserstoff ein, wenn es in diesem Gas erhitzt wird.[3] Es konnte also aus dieser Quelle kein Fehler resultieren.

Brom wurde zum Teil von Chlor befreit durch Auflösen in einer konzentrierten wässrigen Lösung von Kalziumbromid, die dargestellt war aus einem Teil der gleichen Bromprobe. Es wurde dann in Bromwasserstoff übergeführt durch gewaschenen roten Phosphor und Wasser, und die gebildete Bromwasserstoffsäure, die einen beträchtlichen Überschufs von Brom enthielt, wurde von Jod befreit durch Abdestillieren des überschüfsigen Broms. Nach verschiedenen Destillationen wurde die Bromwasserstoffsäure durch Behandlung mit umkristallisiertem Kaliumpermanganat in Brom verwandelt. Das erhaltene Produkt wurde dann ein zweites Mal aus einer Bromidlösung von viel gröfserer Reinheit als das erste Mal destilliert. Die Analyse dieses Broms erfolgte in der Weise, dafs ein bekanntes Gewicht von Silber mit einem geringen Überschufs Ammoniumbromid gefällt wurde, das aus dem zu untersuchenden Brommaterial hergestellt war.

---

[1] Richards und Baxter, *Proc. Am. Acad.* **35**, 256.
[2] *Proc. Am. Acad.* **34**, 357.
[3] Baxter, *Am. Chem. Journ.* **22**, 362.

Gewicht des Silbers im Vakuum in g	Gewicht d. geschmolzenen Silberbromids im Vakuum in g	Verhältnis Ag : AgBr
4.77783	8.31754	57.4428
5.87977	10.23533	57.4459
4.82995	8.40809	57.4441
	Im Mittel:	57.4443

Dieser Wert ist fast identisch mit dem Mittel von Stas' Versuchen 57.4445; er zeigt entscheidend, daſs sowohl Brom als auch Silber rein waren.

Analysen-Methode.

Die Ausführung der Analyse erfolgte in der folgenden Weise: Das Salz wurde aufgelöst in Wasser, das mit Schwefelsäure schwach angesäuert war, um die Bildung unlöslicher basischer Ferriverbindungen zu vermeiden; die geringe Menge eines unlöslichen Rückstandes wurde auf einem kleinen Filter gesammelt und in der bereits beschriebenen Weise bestimmt. Die Ferrobromidlösung, die durch die Waschwässer mindestens auf ein Volumen von 400 ccm verdünnt war, wurde dann oxydiert durch langsamen Zusatz einer Kaliumbichromatlösung durch ein Trichterrohr mit feiner Spitze, welches bis unter die Oberfläche der Lösung tauchte. Es wurde etwas weniger als die berechnete Menge Kaliumbichromat angewandt. Die Lösung enthielt $1^1/_2$ g Kaliumbichromat im Liter und etwas mehr Schwefelsäure als notwendig war, um die Reaktion zu beendigen. Das Bichromat war aus reinstem Wasser umkristallisiert worden und die Schwefelsäure wurde wiederholt destilliert, so daſs in der zur Oxydation verwendeten Lösung Halogene nicht vorhanden waren. Bei den Analysen 1 und 2 wurde ein Überschuſs über die berechnete Menge reinen Silbers in reiner Salpetersäure gelöst und die Lösung nach der Verdünnung langsam dem Bromid hinzugefügt. Das gewonnene Bromsilber wurde in einem Goochtiegel abfiltriert, auf 200° in einem elektrischen Ofen erhitzt und gewogen. Die Asbestfasern, die durch den Tiegel hindurchgingen, sowie etwa durchgelaufenes Silberbromid wurden auf einem kleinen Filter gesammelt. Nach dem Einäschern des Filters wurde die Asche mit einem Tropfen eines Gemisches von reiner Salpeter- und Bromwasserstoffsäure behandelt und schlieſslich das Gewicht des Rückstandes bestimmt.

Nachdem das Gewicht des Silberbromids festgestellt worden war, wurde es in einem Porzellantiegel geschmolzen und der Gewichtsverlust bestimmt. Bei den Analysen 5 und 6 benutzte ich zur Fällung genau die berechnete Menge von Silber und prüfte die klare Lösung über dem Niederschlag in einzelnen Teilen mit Lösungen von Bromwasserstoffsäure und Silbernitrat in dem Nephelometer, das mir für diesen Zweck Herr R. G. Wells zur Verfügung gestellt hatte. Bei beiden Analysen wurde in beiden Portionen eine sehr schwache Opaleszenz von gleicher Stärke hervorgerufen, woraus sich ergab, dafs genau die richtige Menge Silber, die sich mit dem Brom verbinden konnte, hinzugefügt war. Das Fehlen jedes merklichen Niederschlages in beiden Portionen beweist, dafs in dem Salz kein Chlorid vorhanden war, denn Silberchlorid würde sich wegen seiner gröfseren Löslichkeit durch eine beträchtliche Trübung bei der Nephelometerprobe verraten haben. Bei diesen zwei Analysen wurde dann ein Überschufs von Silbernitrat hinzugefügt und das Gewicht des Bromsilbers bestimmt. (Analyse 3 und 4.)

Um das Gewicht des Ferrobromids auf das Vakuum zu reduzieren, bestimmte ich sein spezifisches Gewicht durch Auswägen des durch eine bekannte Quantität des Salzes verdrängten Kerosins. Das letztere wurde durch Ätznatron getrocknet und dann destilliert. Für die Bestimmung wurde der zwischen 200° und 240° destillierende Teil benutzt. Das spezifische Gewicht des Kerosins bei 25° bezogen auf Wasser von 4° betrug 0.7693.

Gewicht des Ferrobromids im Vakuum in g	Gewicht des Kerosins im Vakuum in g	Spezifisches Gewicht des Ferrobromids 25°/4°
2.9660	0.4918	4.639
2.5712	0.4260	4.643
3.3619	0.5592	4.625
	Im Mittel:	4.636

Dementsprechend wurde jedem Gramm Ferrobromid zur Korrektion auf das Vakuum 0.000118 g hinzugefügt. Die Vakuumkorrektion für Silberbromid wurde zu + 0.000046, und die des Silbers zu — 0.000031 angenommen. Die bei der Berechnung verwendeten Atomgewichte waren folgende: Sauerstoff: 16.000, Brom: 79.955, Silber: 107.93.

Die platinierten Messinggewichte wurden sorgfältig auf $^1/_{100}$ mg geaicht.

Analysen-Nr.	Gewicht des Ferrobromids im Vakuum in g	Gewicht des Rückstandes in g	Gew. d. Silberbromids im Vakuum in g	Verlust beim Schmelzen in g	Gewicht des Asbests in g	Gewicht des Silbers im Vakuum in g	Atomgewicht des Eisens
1	3.55996	0.00067	6.19852		0.00021		55.856
2	3.07566	0.00118	5.35453	0.00030	0.00027		55.852
3	2.96128	0.00026	5.15706	0.00020	0.00010		55.849
4	4.00816	0.00025	6.97966	0.00013	0.00030		55.862
5	2.96128	0.00026				2.96234	55.854
6	4.00816	0.00025				4.00937	55.871
						Im Mittel:	55.857

Sowohl Ferri- als auch Chromisalze zeigen eine Tendenz, in Niederschläge eingeschlossen zu werden, und es stand zu befürchten, dafs aus dieser Quelle Schwierigkeiten entstehen möchten. Die gute Übereinstimmung zwischen den Resultaten, die erhalten wurden durch Auswägen des Silberbromids mit den Resultaten berechnet aus dem Gewicht des Silbers, zeigt, dafs ein derartiger Fehler in der Tat nicht vorhanden ist. Die Verhältnisse von Silber zu Silberbromid in den beiden Analysen, in denen beide Substanzen bestimmt wurden, betrugen 57.444 und 57.442.

Ein Punkt bleibt noch zu betrachten: die Gegenwart von Alkalibromiden in dem Salze. Alle Bromide, die durch Sublimation in Porzellanröhren erhalten wurden, enthielten eine merkliche Quantität von Natriumbromid. Es wurde der Versuch gemacht, die Mengen dieser Verunreinigung festzustellen durch Reduktion des Ferrobromids in Wasserstoff und darauf folgendes Auslaugen des löslichen Salzes. Dies Verfahren war auch angewandt worden beim Kobalt und Nickel, es gab gleichzeitig ein Mittel an die Hand, den Prozentgehalt an Metall in Salz festzustellen. Leider war die Methode im vorliegenden Fall nicht anzuwenden, denn obwohl Ferrobromid durch feuchten Wasserstoff langsam reduziert wird, so ist es sehr schwierig, eine beträchtliche Sublimation des Salzes während des Prozesses zu vermeiden und eine vollständige Reduktion konnte nur bei einer Temperatur erreicht werden, bei der alles Natriumbromid aus dem Schiffchen heraus sublimierte. Es wurde deswegen dazu gegriffen, das Eisen aus der Lösung des Salzes mit Ammoniak auszufällen und das Natrium im Filtrat zu bestimmen. Die Lösung

von Natrium- und Ammoniumbromid wurde trocken gedampft, und nach dem Vertreiben der Ammonsalze durch gelindes Erhitzen wurde der Rückstand mit Wasser aufgenommen und nochmals mit einem geringen Überschufs von Schwefelsäure eingedampft. Schliefslich wurde der Rückstand im Ammoniakstrom geglüht. Diese Operationen führte ich alle in Platingefäfsen aus; das benutzte Wasser war in einem Zinnrohr kondensiert und im Platin aufgefangen worden. Die auf diese Weise erhaltenen Rückstände gaben nur die Reaktion auf Natrium bei der spektroskopischen Prüfung.

Gewicht des Ferrobromids in g	Gewicht des Natriumsulfats in g	Ber. Gew. des Natriumbromids in g	Prozente NaBr
4.553	0.0050	0.0073	0.160
6.311	0.0051	0.0074	0.117
			Im Mittel: 0.138

Obgleich das benutzte Porzellanrohr von gleicher Qualität war wie diejenigen, die bei der Sublimation der Bromide von Kobalt, Nickel und Uran verwendet worden waren, so ist doch die Menge der Verunreinigung an Alkalibromid etwas gröfser als in den früheren Fällen. Wahrscheinlich ist diese Differenz verursacht durch die unglasierten Porzellanschiffchen von denen angenommen wurde, dafs sie der Einwirkung von Bromwasserstoff besser widerständen, die aber während der Sublimation angegriffen wurden. Dieser Angriff des Schiffchens ist vielleicht dadurch verursacht, dafs das Ferrobromid schmolz, während die anderen Bromide keine merkliche Schmelzung zeigten.

Da beim Kobalt und Nickel, wo die Frage nach der durch die Porzellanröhren eingeführten Verunreinigung eingehend erörtert worden ist, als einzige Verunreinigung Natrium aufgefunden werden konnte, so ist es erlaubt anzunehmen, dafs das Natrium auch hier die einzige Verunreinigung war. Natriumbromid enthält mehr Brom als Ferrobromid. Deswegen sind die Gewichte des Silbers und des Silberbromids, die durch die Analyse des sublimierten Salzes bestimmt wurden, etwas zu hoch. 1.00000 g Salz gab 1.74155 g Silberbromid. Von diesem entsprachen 0.00252 g 0.00138 g Natriumbromid, das in dem Salz enthalten war. Zieht man diese beiden Korrektionen ab, so berechnet sich das Atomgewicht des Eisens zu 55.871. Dieser Wert ist etwas niedriger als das Resultat

bei den Analysen des Ferrioxyds: 55.883. Dies Ergebnis aber war zu erwarten, denn bei den älteren Resultaten wurde gezeigt, dafs der erhaltene Wert eher zu hoch als zu niedrig wäre, da die Fehler, die die Bestimmungen durch Reduktion des Oxyds beeinflussen, d. h. die Fehler, die verursacht wurden durch Gegenwart nicht reduzierbarer Verunreinigungen im Material und durch unvollständige Reduktion, das Atomgewicht über seinen wahren Wert vergröfsert haben würden. Tatsächlich war es unmöglich zu beweisen, dafs einer dieser Fehler vorhanden war. Eingeschlossene Gase, die einen entgegengesetzten Einflufs ausgeübt haben würden, waren nachgewiesener Mafsen nicht vorhanden. Es ist von Interesse zu bemerken, dafs die Analyse 6 der früheren Reihe, bei welcher das meiste Material angewandt worden war, und die dementsprechend die besten Resultate geben sollte, zu einem Werte führte, der praktisch identisch ist mit dem Wert in der vorliegenden Untersuchung, nämlich zu 55.870. Andererseits würde die Gegenwart von einer Spur Ferrisalz im Ferrobromid das Atomgewicht erniedrigen. Der Mittelwert beider Reihen 55.877 mufs mit grofser Annäherung das fragliche Atomgewicht darstellen.

Der Wert 55.88 für das Atomgewicht von Eisen hat so eine neue Stütze gewonnen. Es ist kaum anzunehmen, dafs eine so grofse Menge von nicht aufgefundenen Verunreinigungen in dem für beide Analysenreihen benutzten Material vorhanden gewesen sein sollte, um die zweite Zahl nach dem Komma noch beeinflufsen zu können. Trotzdem sollen weitere Untersuchungen angestellt werden, um ein noch reineres Analysenmaterial herzustellen.

Man hat neuerdings darauf aufmerksam gemacht, dafs vielleicht die Atomgewichte magnetischer Metalle beeinflufst werden könnten durch den Erdmagnetismus. Offenbar kann der durch die geringe Anziehung bewirkte Fehler nicht erheblich sein; nichtsdestoweniger ist die Feststellung der Gröfsenordnung dieser Ungenauigkeit für den Chemiker von einigem Interesse.

Die Intensitäten des erdmagnetischen Feldes an den verschiedenen Orten sind wohl bekannt; die Berechnung der Anziehung aber in diesem Felde auf einen gegebenen Magneten hängt natürlich auch von der Intensität und der Länge des Magneten sowohl wie von der des Feldes ab. Ist der Magnet so kurz, dafs seine beiden Pole im wesentlichen dieselbe Distanz vom magnetischen Nordpol der Erde haben, so mufs natürlich die Abstofsung der Erde auf den einen Pol die Anziehung auf den anderen Pol praktisch aufheben;

deswegen ist der Einflufs des Erdmagnetismus nur ein richtender, ohne dafs eine Anziehung ausgeübt wird. Da überdies die reinen Metalle Eisen, Kobalt und Nickel, die in diesem Laboratorium für die Atomgewichtsbestimmungen benutzt worden waren, nicht imstande sind, den Magnetismus zurückzuhalten, so kann das Erdfeld auf diese Stoffe nicht einmal einen richtenden Einflufs ausüben, sondern es beeinflufst nur die polare Richtung des schwachen induzierten Magnetismus.

Wenn irgend ein weiteres Argument anzuführen ist dafür, dafs der Erdmagnetismus auf die fraglichen Atomgewichte nur einen unendlich kleinen Einflufs ausüben kann, so kann dies Argument in den analytischen Ergebnissen gefunden werden. Im allgemeinen sind bekanntlich die Verbindungen sehr wesentlich weniger magnetisch als die in ihnen enthaltenen Metalle;[1] deswegen müfste die magnetische Anziehung das Gewicht der Metalle wesentlich mehr beeinflussen als das der Verbindungen. Nun wurde aber bei der vollständigen Analyse des Kobalt- und des Nickelbromids alles angewandte Material wiedergefunden, ohne irgend einen merklichen Überschufs, obgleich sogar das Metall im elementaren Zustande gewogen worden war. Hieraus ist zu schliefsen, dafs die magnetische Anziehung nur von untergeordneter Bedeutung gewesen sein kann. Um dieses noch direkt zu zeigen, wurden die folgenden Versuche ausgeführt.

Die Bestimmungsmethode bestand darin, dafs das Eisen zunächst in dem gewöhnlichen magnetischen Erdfeld und sodann in einem nicht magnetischen Feld gewogen wurde, das ich herstellte durch Neutralisieren des Erdmagnetismus mit Hilfe eines künstlichen Magneten.

Natürlich mufste die Vertikalkomponente des Erdmagnetismus eliminiert werden; wenn aber der Magnet in der Richtung der Inklinationsnadel aufgestellt wird, so würde eine Intensität, die die eine Komponente neutralisiert auch die andere neutralisierten. Deswegen wurde die Neutralitätsstellung mit Hilfe einer horizontalen Nadel oder eines Kompasses bestimmt.

Auf die Schale einer sehr empfindlichen Wage wurde eine kleine empfindliche Magnetnadel aufgestellt. Die Nadel wurde sodann in einen astatischen Zustand gebracht dadurch, dafs ihr ein Pol eines geraden Elektromagneten genähert wurde; der Elektro-

[1] Vergl. z. B.: Plücker, *Pogg. Ann.* 1848, 1851.

magnet hatte eine Länge von 30 cm; er wurde nach Möglichkeit parallel zu den Linien der erdmagnetischen Kraft aufgestellt. Er bestand aus einem Kern von weichem Eisen, um den in 6 Lagen dicker Kupferdraht herumgewunden war. Die magnetische Anziehung der Erde und des Elektromagneten neutralisierten einander, wenn der Elektromagnet 18 cm von der Nadel entfernt war und durch ihn ein Strom von 0.15 Amp. hindurchging.

Der Magnet wurde dann entfernt und der Kompafs durch ein Wägegläschen mit 6.7 g reinem Eisen (reduziert durch Erhitzen des Oxyds im Wasserstoffstrom) ersetzt, das durch Gewichte sorgfältig tariert wurde. Als dann der Elektromagnet in seine alte Stellung gebracht und der gleiche Strom wie früher hindurchgeschickt wurde. konnte keine merkliche Differenz im Gewicht des Eisens beobachtet werden. Zwei Wiederholungen des Versuches gaben das gleiche Resultat. Das Gewicht des Eisens wird also offenbar durch den Erdmagnetismus nicht in solchem Grade beeinflufst, dafs dieses permanente magnetische Feld auch bei den genauesten analytischen Arbeiten in Rechnung zu ziehen wäre.

Es wurden nun ungefähr 10 g reines Ferrioxyd tariert und der Elektromagnet in horizontaler Lage so aufgestellt, dafs ein Pol desselben sich gerade unter dem Wägeglas in 5 cm Entfernung davon befand. Beim Hindurchschicken eines wesentlich stärkeren Stromes (0.4 Amp.) konnte keine merkliche Gewichtsveränderung des Oxyds beobachtet werden. Dasselbe Resultat ergab sich, als das Oxyd durch etwa die gleiche Menge Bromid ersetzt wurde. Als das metallische Eisen auf die Wagschale gelegt wurde, zeigte sich eine Gewichtszunahme von 0.0035 g durch den Magneten in der angegebenen Stellung. Die leere Wage wurde in keiner Weise von dem Magneten beeinflufst. Aus den angegebenen Zahlen ist leicht zu berechnen, dafs die vertikale Anziehung des Magneten auf das Eisen in der neuen Stellung über 1000 mal so grofs sein mufste als in der entfernteren Stellung des Magneten. Es ist deswegen nicht überraschend, dafs beim ersten Versuche keine Änderung beobachtet werden konnte, denn eine Gewichtsdifferenz von 0.000003 war nicht mehr festzustellen.

Die Ergebnisse der Untersuchung sind die folgenden:

1. Das Resultat der früheren Atomgewichtsbestimmung des Eisens durch Analyse des Oxyds: 55.88 (O = 16.000) wurde bestätigt.

2. Das spezifische Gewicht des Ferrobromids wurde bestimmt zu 4.636 bei 25° bezogen auf Wasser von 4°.

3. Der Einfluſs des Erdmagnetismus auf die Gewichte kleiner Mengen magnetischer Metalle erwies sich als zu vernachlässigen, sogar bei der genauesten Atomgewichtsbestimmung, wie zu erwarten war.

Herrn Prof. T. W. Richards möchte ich für seine freundlichen Ratschläge im Laufe der Arbeit, besonders bei der Behandlung des Einflusses des Erdmagnetismus auf das Gewicht magnetischer Metalle, meinen Dank aussprechen. Dem „Cyrus M. Warren Fund for Research in Harvard University" bin ich für viele der notwendigen Apparate und Herrn Dr. Wolcott Gibbs für die erforderlichen Platingefäſse verpflichtet.

Chemical Laboratory of Harvard College.

Bei der Redaktion eingegangen am 20. November 1903.

Die Einwirkung von Halogenwasserstoffsäuren auf Vanadinsäure.

Von

F. A. Gooch und R. W. Curtis.[1]

Mit 1 Figur im Text.

Bei der Untersuchung der Einwirkung von Halogenwasserstoffsäuren auf Vanadinsäure in Lösung, die hauptsächlich für analytische Anwendungen ausgeführt wurde, ist gezeigt worden, dafs unter geeigneten Versuchsbedingungen die Vanadinsäure durch Chlorwasserstoffsäure und Bromwasserstoffsäure genau zur Oxydationsstufe des Tetroxyds, V_2O_4, reduziert werden kann, und dafs Jodwasserstoffsäure eine Reduktion bis zum Tetrooxyd oder bis zum Trioxyd bewirkt, je nach den herrschenden Versuchsbedingungen. In der vorliegenden Arbeit sollen einige weitere Resultate mitgeteilt werden über unsere Untersuchungen der Einwirkung von Vanadinsäure auf die Halogenwasserstoffsäuren.

Die Reduktionswirkung von Chlorwasserstoffsäure.

In einer Mitteilung aus diesem Laboratorium[2] ist gezeigt worden, dafs die Reaktion zwischen einem Vanadate und Salzsäure, wenn die Lösung gekocht und das entwickelte Chlor bestimmt wird, wie von Bunsen[3] vorgeschlagen, von Mohr[4] erwähnt und von Gibbs[5]

---

[1] Aus dem American Journal of Science (Silliman) ins Deutsche übertragen von J. Koppel.

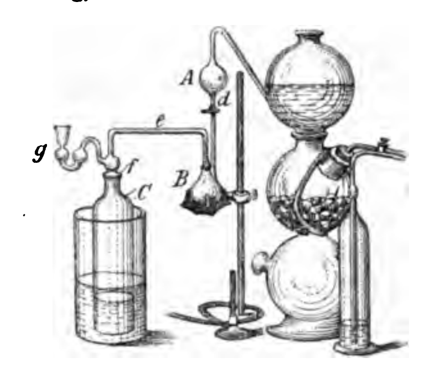
[2] Gooch und Stookey, *Journ. Sc.* (*Sill.*) **14** (1902), 369.

[3] *Ann. Chem.* **86**, 265.

[4] Titriermethode, 5. Aufl., S. 314.

[5] *Proc. Am. Acad.* **18**, 250.

ausgeführt wurde, in einer einzigen Operation fast vollständig ist, wenn eine genügend stark konzentrierte Salzsäure angewendet wird. Ferner wurde festgestellt, daſs eine hinreichend genaue Bestimmung des Vanadins nach diesem Verfahren ausgeführt werden kann, wenn man dafür sorgt, daſs alles freigemachte Chlor aufgefangen wird. Es schien jedoch, daſs die Reaktion reversibel, ist und daſs bei dem gewöhnlichen Verfahren, bei dem das Vanadat nur einmal mit starker Salzsäure gekocht wird, die Umkehrung der Reaktion nicht vollständig verhindert wird. Wenn Chlorwasserstoffsäure geeigneter Konzentration auf das Vanadat einwirkt, so beginnt sofort eine Chlorentwickelung, wobei ein Teil des Chlors fortgeht, während



ein anderer Teil in der Lösung bleibt, und die Reaktion kommt zu einem Gleichgewicht, das durch die folgende Gleichung ausgedrückt wird: $V_2O_5 + 2\,HCl = V_2O_4 + H_2O + Cl_2$. Um die Reduktion der höheren Oxyde zu vervollständigen, ist es notwendig, aus dem System alles freie Chlor zu entfernen und gleichzeitig die erforderliche Konzentration der Salzsäure zu erhalten. Bei der Entfernung des Chlors durch Kochen wird die Konzentration der Salzsäure soweit vermindert, daſs sie nicht mehr fähig ist, auf Vanadinsäure unter Entwickelung von Chlor einzuwirken. Dies ist der Grund, daſs es bei dem Versuch, die Einwirkung der Salzsäure auf das Vanadat durch Kochen zu Ende zu führen, notwendig ist, die Konzentration der Salzsäure von Zeit zu Zeit wieder zu erhöhen, indem man entweder abkühlt und die Flüssigkeit mit Chlorwasserstoffgas sättigt, oder aber die schwache Säure abdestilliert und durch starke ersetzt.

Bei der Fortsetzung der Untersuchung dieser Reaktion haben wir es für wünschenswert gehalten zu versuchen, die Entfernung des Chlors und die Vervollständigung der Reaktion zu bewirken durch Hindurchschicken eines Stromes von gasförmiger Chlorwasser-

stoffsäure durch den abgekühlten Rückstand nach einmaligem Kochen. Unter diesen Umständen mufs die Chlorwasserstoffsäure immer in hinreichend grofser Konzentration vorhanden sein. Trotzdem entweicht das Chlor nur langsam, da der Gasstrom nicht so heftig sein darf, dafs irgend ein mechanischer Verlust verursacht wird.

Der bei diesen Versuchen benutzte Apparat war dem früher verwendeten ähnlich; er ist in der beifolgenden Figur dargestellt. Wir haben für diese Versuche überall die Vanadinsäure in Form von Ammoniumvanadat von bekanntem Gehalt benutzt; die Analyse des Vanadats erfolgte nach der Methode von Holverscheit.[1]

Bei jedem Versuch wurde ungefähr 0.1 g Ammoniumvanadat in den Reduktionskolben *B* gebracht, sodann die Luft aus dem Apparat durch Kohlensäure vertrieben, die Vorlage *C* mit Chlorwasserstoffsäure und das Knierohr *g* mit Wasser beschickt. Nachdem durch den Hahntrichter *A* in den Kolben 15 ccm Chlorwasserstoffsäure hineingelassen waren, wurde die Mischung gekocht. Die zuerst auftretende tiefrote Farbe ging langsam in grün und dann in blau über. Der Kolben wurde abgekühlt, mit Eis umgeben und das entstehende partielle Vakuum durch Einleiten von Kohlensäure aufgehoben. Sodann wurde durch den Reduktionskolben Chlorwasserstoffgas geleitet und zwar 1—2 Blasen in der Sekunde. Das Durchleiten von Gas dauerte $^1/_2$—$112^1/_2$ Stunden; zuerst wurde die Lösung braun, dann änderte sich die Farbe in grün oder blau je nach der Dauer des Versuches. Um für längere Zeit einen ununterbrochenen Gasstrom zu haben, wurden kleine Kippsche Apparate mit sublimiertem Ammoniumchlorid in grofsen Stücken und mit konzentrierter Schwefelsäure gefüllt, wobei eine einzige Füllung hinreichte, um über Nacht einen ununterbrochenen Gasstrom zu liefern.

Nach Beendigung der Operation wurde der Reduktionsgrad bestimmt durch Titration des verdünnten Kolbeninhaltes mit Kaliumpermanganat in Gegenwart von Manganosalz. Die Ergebnisse der Versuche sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

(S. Tabelle I, S. 249.)

Die Reduktion der Vanadinsäure zu Tetroxyd durch Salzsäure in der Kälte geht offenbar nur langsam vor sich; die Ergebnisse zeigen aber, dafs die Reaktion in der angegebenen Weise praktisch vollständig verlaufen kann. Es wurde keine Andeutung dafür ge-

[1] Inaug.-Dissertation, Berlin 1890, S. 48.

Tabelle I.

Nr.	Angew. NH_4VO_3 in g	Zeit in Stunden	V_2O_4 pro 0.1000 g angew. Vanadat ber.	gef.	Differenz
1	0.1022	$^1/_2$	0.0695	0.0619	−0.0076
2	0.1121	17	0.0695	0.0621	−0.0074
3	0.1010	$18^1/_2$	0.0695	0.0678	−0.0017
4	0.0980	21	0.0695	0.0658	−0.0037
5	0.1044	30	0.0695	0.0600	−0.0095
6	0.1043	$112^1/_2$	0.0695	0.0691	−0.0004

funden, dafs durch die Salzsäure das Tetroxyd noch eine weitergehende Reduktion erfährt.

Die Reduktionswirkung von Bromwasserstoffsäure.

Bei Holverscheits ausgezeichneter Methode zur Bestimmung von Vanadinsäure erfolgt eine fast ideal vollständige Reduktion zum Vanadintetroxyd durch die Einwirkung von Chlorwasserstoffsäure und geringen Mengen Kaliumbromids auf Vanadinsäure. Die Konzentration der Bromwasserstoffsäure ist hierbei nur gering und es war deswegen von Interesse zu untersuchen, wie sich bei der Reduktion eine konzentriertere Bromwasserstoffsäure verhalten würde.

Bei den ersten 6 Versuchen der folgenden Tabelle wurden gewogene Mengen von Ammoniumvanadat in den Reduktionskolben gebracht, Vorlage und Knierohr mit einer Lösung von Jodkalium (3 g : 350 ccm) beschickt, der Apparat mit Kohlensäure gefüllt, 15 ccm Bromwasserstoffsäure vom spez. Gewicht 1.68 durch den Trichter hinzugefügt und das Ganze 8—10 Minuten lang gekocht. Bei Zusatz der Säure löste sich das Vanadat und die Lösung nahm eine hellgrüne Farbe an, die beim Erhitzen in rotbraun umschlug und schliefslich klar dunkelgrün wurde. Nach dem Abkühlen wurde der Reduktionsgrad der Vanadinsäure auf zwei verschiedenen Wegen bestimmt: 1. durch Feststellung des in der Vorlage durch das entwickelte Brom freigemachten Jods mit Hilfe von Thiosulfat und 2. durch Oxydation des Reduktionsproduktes im Kolben mit Jodlösung. Die letztere Bestimmung wurde nach den Angaben von Browning[1] ausgeführt, indem zuerst die Säure im Reduktionskolben

[1] *Zeitschr. anorg. Chem.* 13, 116.

durch eine Kaliumbikarbonatlösung (1 : 5) neutralisiert, sodann ein Überschufs von $^1/_{20}$-n. Jodlösung hinzugefügt und nach 20 Minuten die Lösung unter Ausschlufs von Luft in einen gröfseren Kolben übergeführt, und nach Zusatz eines geringen Überschusses von $^1/_{20}$-n. Arsentrioxydlösung mit Jod auf blau titriert wurde. Bei Versuch 7 wurde die Konzentration der wässrigen Bromwasserstoffsäure erhöht durch Abkühlen und Einleiten von gasförmiger Säure vor dem Kochen. Bei Versuch 8 wurde der Rückstand im Kolben mehrfach abgekühlt, wieder mit Bromwasserstoff gesättigt und gekocht, um den Einflufs wechselnder Konzentration festzustellen; das jedes Mal nach dem Kochen entwichene Brom wurde bestimmt und schliefslich auch der Reduktionsgrad des Rückstandes festgestellt. Die Resultate dieser Versuche sind berechnet unter der Annahme, 1. dafs die Vanadinsäure zu Tetroxyd, 2. zu Trioxyd und 3. zu einem Gemisch von Trioxyd und Tetroxyd reduziert wurde.

Tabelle II.

Nr.	In 0.1000 g angewandt. NH_4VO_3 sind		Gef.; ber. als V_2O_4		Gef.; ber. als V_2O_3		Gef.; ber. als Gemisch aus d. Zahl. für die Vorlage	
	V_2O_4 in g	V_2O_3 in g	Kolben in g	Vorlage in g	Kolben in g	Vorlage in g	V_2O_4 in g	V_2O_3 in g
1	0.0699	0.0632	0.0913	0.0877	0.0413	0.0396	0.0521	0.0160
2	0.0699	0.0632	0.0879	0.0885	0.0397	0.0400	0 0513	0.0168
3	0.0699	0.0632	0.0849	0.0896	0.0384	0.0405	0.0502	0.0179
4	0.0699	0.0632	0.0858	0.0849	0.0388	0.0384	0.0549	0.0136
5	0.0699	0.0632	0.0854	0.0853	0.0386	0.0385	0.0545	0.0139
6	0.0699	0.0632	0.0841	0.0839	0.0380	0.0379	0.0559	0.0127
7	0.0699	0.0632	0.0945	0.0943	0.0427	0.0426	0.0455	0.0221
8a	0.0699	0.0632	—	0.0860	—	0.0389	0.0538	0.0146
8b			—	0.1104	—	0.0499	0.0295	0.0366
8c			—	0.1291	—	0.0584	0.0107	0.0535
8d			0.1258	0.1291	0.0569	0.0584	0.0107	0.0535

Es scheint demnach, als ob eine Vergröfserung der Konzentration des Bromwasserstoffs eine weitere Reduktion des Tetroxyds bewirken könnte; der höchste erreichte Reduktionsgrad bei diesen Versuchen entspricht einem Gemisch von $^1/_6$ Tetroxyd und $^5/_6$ Trioxyd.

Ganz ähnliche Resultate wurden erhalten mit Bromwasserstoffsäure, die dargestellt wurde 1. durch Einwirkung von Brom auf

Naphtalin und Reinigen des Gases durch roten Phosphor und 2. durch Überleiten von Bromdampf mit Wasserstoff über heifses Platin nach der synthetischen Methode von HARDING[1]. In einem einzigen Falle ging bei Benutzung der synthetischen Bromwasserstoffsäure, nachdem die Flüssigkeit dreimal mit dem Gase gesättigt und gekocht worden war, die Reduktion bis zum Vanadintrioxyd; da jedoch die Reinheit der synthetischen Bromwasserstoffsäure nicht hinreichend gesichert war, so halten wir dieses alleinstehende Resultat nicht für vollständig feststehend.

Die Reduktionswirkung von Jodwasserstoffsäure.

Nach ROSENHEIM[2] wird Vanadinsäure nicht vollständig zu Tetroxyd reduziert durch die Einwirkung von Jodwasserstoffsäure, welche aus Schwefelsäure und Kaliumjodid entsteht; die analytischen Resultate zeigen eine scheinbare Reduktion von 80% und weniger. Ein Vergleich der berechneten Zahlen mit den angegebenen Mengen der Lösungen und ihrem Gehalt läfst die Frage entstehen, ob die Titer bei der Berechnung nicht verwechselt worden sind[3]; ist dies der Fall gewesen, so würden ROSENHEIMS Zahlen so nahe an 100% herankommen, wie unter den angegebenen Versuchsbedingungen nur zu erwarten wäre. FRIEDHEIM und EULER bestätigten ROSENHEIMS Angabe[4]. BROWNING[5] andererseits hat gezeigt, dafs gute analytische Resultate erhalten werden, wenn die Vanadatlösungen mit 1—2 g Kaliumjodid und 10 ccm halbverdünnter Schwefelsäure bis auf 35 ccm eingekocht werden und die verbleibende Lösung nach dem Abkühlen mit Alkalibikarbonat (nach Zusatz eines Tartrates zur Verhinderung etwaiger Fällung) neutralisiert, eine zeitlang mit überschüssiger Jodlösung und dann mit überschüssiger arseniger Säure behandelt werden und die letztere in Gegenwart von Stärke mit Jod zurücktitriert wird.

Bei BROWNINGS Verfahren wird die Bestimmung des Reduktionsproduktes im Rückstande als Mafs der Einwirkung genommen. Unter A in der folgenden Tabelle sind die Resultate der Versuche zusammengestellt, bei denen die Reaktion in einer Atmosphäre von

[1] *Ber. deutsch. chem. Ges.* **14**, 2085.
[2] Inaugural-Dissertation, Berlin 1888, S. 18.
[3] Vergl. die Titer der Lösungen auf S. 15 l. c. mit den berechneten Zahlen der Tabelle S. 15 und 18.
[4] *Ber. deutsch. chem. Ges.* **28**, 2070.
[5] *Am. Journ. Sc. (Sill.)* 2 (1896), 185.

Kohlendioxyd ausgeführt wurde. Die Bestimmungen des in der Vorlage aufgefangenen Jods sind zusammengestellt mit den Bestimmungen des Reduktionsgrades im Rückstand nach dem BROWNINGschen Verfahren, bei dem jedoch der Zusatz von Tartrat unterblieben war.

Tabelle III.

Nr.	V_2O_4 in d. angewandt. 0.1000 g NH_4VO_3 g	KJ g	H_2SO_4 1 : 1 ccm	Anfangsvol. ccm	Endvolum. ccm	Im Reduktionskolben V_2O_4 Gef. g	Im Reduktionskolben V_2O_4 Fehler g	In der Vorlage V_2O_4 Gef. g	In der Vorlage V_2O_4 Fehler g
						A			
1	0.0699	1	10	—	35	0.0668	−0.0031	0.0700	+0.0001
2	0.0699	1	10	—	35	0.0692	−0.0007	0.0715	+0.0016
3	0.0699	1	10	—	35	0.0686	−0.0013	0.0718	+0.0019
4	0.0699	1	10	50	35	0.0696	−0.0003	0.0744	+0.0045
5	0.0699	1	10	45	35	0.0678	−0.0021	0.0704	+0.0005
6	0.0699	1	10	50	35	0.0690	−0.0009	0.0710	+0.0011
7	0.0699	1	10	60	35	0.0681	−0.0018	0.0738	+0.0039
8	0.0699	1	10	55	35	0.0689	−0.0010	0.0724	+0.0025
9	0.0699	0.6	6	55	35	0.0679	−0.0020	0.0722	+0.0023
						B			
10	0.0699	1	10	55	35	0.0699	±0.0000	0.0713	+0.0014
11	0.0699	1	6	55	35	0.0713	+0.0014	0.0722	+0.0023
12	0.0699	1	10	80	35	—	—	0.0725	+0.0026
13	0.0699	1	10	75	35	0.0710	+0.0011	0.0718	+0.0019
14	0.0699	0.6	4	55	35	0.0701	+0.0002	0.0709	+0.0010
15	0.0699	0.6	10	55	35	0.0717	+0.0018	0.0745	+0.0046
16	0.0699	0.6	6	55	35	0.0706	+0.0007	0.0734	+0.0035
17	0.0699	0.6	6	55	35	0.0703	+0.0004	0.0727	+0.0028
18	0.0699	0.6	4	55	35	0.0700	+0.0001	0.0731	+0.0032

Die unter B zusammengestellten Versuche unterscheiden sich von denen unter A dadurch, dafs zu dem Rückstand das überschüssige Jod hinzugefügt wurde, bevor mit Bikarbonat neutralisiert wurde, so dafs in der empfindlichen alkalischen Lösung keine Oxydation durch atmosphärischen Sauerstoff stattfinden konnte, die nicht durch das Jod messbar wäre.

Es ist zu bemerken, dafs bei allen Versuchen das in der Vorlage gefundene Jod eine etwas über das Tetroxyd hinausgehende Reduktion anzeigte, die sich im Mittel auf + 0.0023 g belief. Das

Gleiche findet sich auch im allgemeinen bei den Bestimmungen des Rückstandes im Reduktionskolben, bei denen das Jod vor dem Bikarbonat zugesetzt wurde. Die Überreduktion im Rückstande (Abschnitt B) betrug im Mittel 0.0007 g. Die Bestimmung der Reduktionswirkung im Rückstand bei den Versuchen des Abschnittes A, bei denen die Neutralisation vor dem Zusatz von Jod stattgefunden hatte, zeigen gleichförmig unvollständige Reduktion — im Mittel — 0.0015 g —; dieser Einfluſs ist ohne Zweifel zurückzuführen auf die Einwirkung der Luft auf die empfindliche alkalische Lösung des reduzierten Vanadats.

Es scheint demnach, daſs unter Konzentrationsverhältnissen, bei denen in Abwesenheit von Vanadinsäure (bei Vernachlässigung unbedeutenden Einflusses der gelösten Luft) keine Tendenz zum Auftreten von Jod besteht, durch Vanadinsäure in ein Gemisch von Schwefelsäure und Jodkalium etwas mehr Jod freigemacht wird, als der Reduktion der Vanadinsäure zu Tetroxyd entspricht.

Über die Einwirkung von konzentrierter Chlorwasserstoffsäure und Jodkalium auf Vanadate geben Friedheim und Euler[1] analytische Daten an, aus denen hervorgeht, daſs die Reduktion der Vanadinsäure beinahe (97.2 %) bis zum Trioxyd fortschreitet; sie wagen die Annahme, daſs diese unvollständige Reduktion bedingt ist durch die Bildung eines Oxyjodids, das von der Salzsäure nur bei einer Konzentration aufgespalten werden kann, die nicht zu erreichen ist, ohne das Destillationsgefäſs zu gefährden, in dem die Bestimmung ausgeführt wird. Friedheim und Euler schlagen deswegen vor, bei diesem Verfahren Phosphorsäure zuzusetzen und geben ausgezeichnete analytische Resultate an, die geeignet sind, ihren Vorschlag zu stützen.

Bei den Versuchen, die in der folgenden Tabelle zusammengestellt sind, wurde die Reduktion ausgeführt durch Einwirkung von Chlorwasserstoffsäure und Jodkalium. In der Serie A benutzten wir wechselnde Konzentrationen und das Kochen wurde unterbrochen, sobald der Joddampf aus dem Kolben verschwunden war; der Inhalt der Vorlage wurde unter Ausschluss von Luft titriert. Hierauf legten wir eine neue Vorlage vor und kochten, bis sich das Volumen auf 2 ccm vermindert hatte; sodann bestimmten wir das freie Jod in der Vorlage und das Reduktionsprodukt im Kolben. Bei Serie B wurde das Kochen sogleich bis zu Ende geführt.

[1] *Ber. deutsch. chem. Ges.* 28, 2071.

Tabelle IV.

Nr.	V_2O_5 in 0.1000 g angewandt NH_4VO_3 g	HCl konz. ccm	KJ g	Anfangs-vol. ccm	Endvol. ccm	Gef. V_2O_5 im Kolben	Gef. V_2O_5 in der Vorlage
				A			
1	0.0632	5	0.6	50	†	—	0.0323
—	—	—	—	—	2	0.0613	0.0627
2	0.0632	5	1	55	†	—	0.0327
—	—	—	—	—	2	0.0618	0.0637
3	0.0632	12.5	1	50	†	—	0.0378
—	—	—	—	—	2	0.0615	0.0644
4	0.0632	15	1	45	†	—	0.0372
—	—	—	—	—	2	0.0617	0.0642
5	0.0632	25	1	50	†	—	0.0518
—	—	—	—	—	2	0.0618	0.0657
				B			
1	0.0632	15	1	16	2	0.0618	0.0630
2	0.0632	—	—	—	—	0.0612	0.0627
3	0.0632	—	—	—	—	0.0617	0.0625
4	0.0632	—	—	—	—	0.0620	0.0630
5	0.0632	—	—	—	—	0.0616	0.0627
6	0.0632	—	—	—	—	0.0618	0.0628
7	0.0632	—	—	—	—	0.0617	0.0630
8	0.0632	—	—	—	—	0.0617	0.0629
9	0.0632	—	—	—	—	0.0616	0.0629
10	0.0632	—	—	—	—	0.0618	0.0630

† Wenn der Joddampf aus dem Kolben verschwunden war, ungefähr 40 ccm.

Aus diesen Resultaten ergibt sich, daſs der Grad, bis zu welchem die Vanadinsäure durch Chlorwasserstoffsäure und Jodwasserstoffsäure reduziert wird, abhängig ist von den Konzentrationen. Wir haben keine Schwierigkeit gefunden, die Reduktion in dem beschriebenen Apparat ohne Anwendung von Phosphorsäure bis zum Trioxyd zu führen. Die Gegenwart von Phosphorsäure kann sogar in der Tat schädlich wirken, wenn das Volumen sehr abnimmt, indem sodann in dem noch flüssigen Rückstand möglicherweise eine sehr hohe Temperatur erreicht wird. Dies zeigt sich in der folgenden Versuchsreihe, bei welcher 1 g Kaliumjodid, 2 ccm sirupöse Phosphorsäure (spez. Gewicht 1.70) und 0.1 g Ammoniumvanadat gekocht wurde, wobei das Anfangsvolumen 60 ccm betrug.

Tabelle V.

Nr.	In 0.1000 g des angew. NH_4VO_3 sind		End-vol.	Im Kolben		In der Vorlage	
	V_2O_4 g	V_2O_3 g	ccm	als V_2O_4	als V_2O_3	als V_2O_4	als V_2O_3
1	0.0699	0.0632	35	0.0693	—	0.0698	—
2	0.0699	0.0632	25	0.0705	—	0.0711	—
3	0.0699	0.0632	22	0.0711	—	0.0706	—
4	0.0699	0.0632	4	—	0.0606	—	0.0623
5	0.0699	0.0632	2	—	*	—	0.0617
6	0.0699	0.0632	2	—	0.0597	—	0.0612
7	0.0699	0.0632	1.7	—	0.0621	—	0.0618
8	0.0699	0.0632	1.6	—	*	—	0.0624
9	0.0699	0.0632	1.4	—	0.0604	—	0.0629

* Kolben zerbrochen.

Diese Zahlen zeigen, dafs beim Fortsetzen der Destillation bis zu einem Volumen von etwa 35 ccm die Reduktion nahezu bis zum Tetroxyd geht. Wird der Rückstand fast bis zur Trockenheit konzentriert, so nähern sich die Zahlen den Werten für das Trioxyd, aber unter diesen Umständen sind sie von zweifelhaftem Werte, denn in dem Kolben zeigen sich Dämpfe von Jodwasserstoffsäure und es tritt mehr oder weniger erhebliches Spritzen ein, wobei die Temperatur so hoch steigt, dafs eine flüchtige Vanadinverbindung zu destillieren beginnt.

Als Gesamtergebnis der vorliegenden Untersuchung läfst sich sagen, dafs bei der Einwirkung von Chlorwasserstoff, Bromwasserstoff und Jodwasserstoff auf Vanadinsäure der erreichte Grad der Reduktion, wie bei einem reversiblen Prozefs zu erwarten war, von der Konzentration abhängig ist. Es ist gezeigt worden, dafs Chlorwasserstoffsäure sogar in der Kälte das Vanadin bis zum Tetroxyd reduzieren kann, dafs aber unter keinen Umständen die Reduktion weiter geht; ferner zeigte sich, dafs Bromwasserstoffsäure, die bei kleinen Konzentrationen eine sichere Reduktion bis zum Tetroxyd bewirkt, leicht auch bis nahe zum Trioxyd reduzieren kann; die Jodwasserstoffsäure kann die Vanadinsäure je nach der Konzentration entweder bis zum Trioxyd oder bis zum Tetroxyd reduzieren.

The Kent Chemical Laboratory of Yale University, New Haven, U. S. A.

Bei der Redaktion eingegangen am 21. November 1903.

Berichtigung.

Von

A. GUTBIER und F. FLURY.

Infolge eines bedauerlichen Mifsverständnisses hat sich in die Dissertation des Einen von uns[1] eine fehlerhafte Bemerkung eingeschlichen, welche dann auch in unsere gemeinschaftliche Publikation[2] aufgenommen worden ist, und welche wir hierdurch richtig stellen möchten.

Wir schrieben, dafs manche Autoren, u. a. PRAUSE angeben, „dafs die Tellursäure niemals frei von einem aquamarinblauen Schimmer zu erhalten sei, welch' letzterer von einem Gehalte an Cr_2O_3 herrühre", und bemerkten dazu, dafs „reine Tellursäure, wie wir mit Präparaten beweisen könnten, absolut farblos sei".

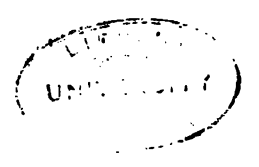
Auf diese Bemerkung hin, welche auch Eingang in das Chemische Centralblatt gefunden hat, hatte Herr R. WEINLAND die Liebenswürdigkeit, uns brieflich mitzuteilen, dafs er in Gemeinschaft mit Herrn PRAUSE[3] dies nicht von der Tellursäure, sondern von den Tellurjodaten gesagt habe, und dafs gerade in der Behauptung, die schwach aquamarinblaue Färbung rühre von Cr_2O_3 her, die Aussage beruhe, dafs die Tellurjodate ebenso, wie die Tellursäure an sich farblos seien; aufserdem sei die, nach dem STAUDENMAIERschen Verfahren[4] dargestellte Tellursäure so lange gereinigt worden, bis sie als Pulver farblos war, und die schwache Färbung der Tellurjodate sei meist nur bei den dicken, plattigen Kristallen, wie z. B. bei dem Ammoniumsalz hervorgetreten.

Die oben angeführten Bemerkungen müssen daher in unserer gemeinschaftlichen Abhandlung gestrichen werden.

[1] F. FLURY, Inaugural-Dissertation, Erlangen 1902.
[2] *Z. anorg. Chem.* **32**, 272.
[3] *Z. anorg. Chem.* **28**, 49.
[4] *Z. anorg. Chem.* **10**, 189.

Erlangen, Chem. Laboratorium der kgl. Universität, November 1903.

Bei der Redaktion eingegangen am 25. Dezember 1903.



Über die quantitative Bestimmung des Fluors in den Fluoriden.

Kritische Untersuchungen über das Verfahren von Wöhler-Fresenius.

Von

KARL DANIEL.

Mit 9 Figuren im Text.

Die bisher zur Ermittelung des Fluorgehaltes der Fluoride veröffentlichten Vorschläge lassen sich hinsichtlich der primären Behandlung des Untersuchungsmaterials in zwei Kategorien ordnen:

Die erste derselben umfaſst diejenigen Methoden, welche zunächst die vollständige Überführung des Fluorgehalts in Fluorsilicium anstreben und sich nur in der Art unterscheiden, wie dieses Gas oder dessen Zersetzungsprodukte zur Wägung bezw. Messung gebracht werden: Bestimmung des Gewichtsverlustes des Zersetzungssystems[1] oder der Gewichtszunahme eines Absorptionssystems[2], gewichtsanalytische oder maſsanalytische Bestimmung der Reaktionsprodukte des entwickelten Fluorsiliciums mit Wasser, Ammoniak, Fluorkaliumlösung, Chlorkaliumlösung etc.[3] oder gasometrisch.[4]

[1] WÖHLER, *Pogg. Ann.* 48 (1839), 87.
WÖHLER, Praktische Übungen in d. chem. Analyse (1853), S. 119 u. 187.
WEINLAND, *Z. anorg. Chem.* 21 (1899), 45.

[2] FRESENIUS, *Zeitschr. analyt. Chem.* 5 (1866), 190.
BRANDL, *Lieb. Ann.* 213 (1882), 2.
BULLNHEIMER, *Zeitschr. angew. Chem.* 1901, 101.

[3] LIVERSIDGE, *Chem. News* 24, 226.
PENFIELD, *Am. Chem. Journ.* 1, 27. (Ref. *Zeitschr. analyt. Chem.* 21, 120.)
GILBERT, *Korresp. Ver. analyt. Chem.* 3, 114.
TAMMANN, *Zeitschr. analyt. Chem.* 24 (1885), 328.
BEIN, *Zeitschr. analyt. Chem.* 26 (1887), 733.
LASNE, *Bull. Soc. Chim. Paris* 50, 167. (Ref.: *Zeitschr. analyt. Chem.* 28, 348.)
OFFERMANN, *Zeitschr. angew. Chem.* 1890, 615.
CARNOT, *Compt. rend.* 114 (1892), 750.
MARCHETTI, *Z. anorg. Chem.* 10 (1895), 66.
HARKER, *Chem. News* 82 (1900), 56. 64.
BURK, *Journ. Am. Chem. Soc.* 23 (1901), 825.

[4] OETTEL, *Zeitschr. analyt. Chem.* 25 (1886), 505.
HEMPEL und SCHEFFLER, *Z. anorg. Chem.* 20 (1899), 1.

Den Methoden der zweiten Reihe gemeinsam ist die Absicht, durch Erhitzen des Materials mit konzentrierter Schwefelsäure (oder Kaliumbisulfat) die Fluorwasserstoffsäure auszutreiben und die Menge des entwickelten Gases nach dem Grade seiner Einwirkung auf Glas, die in mannigfaltiger Weise bewerkstelligt werden kann (Ätzmethoden)[1] oder nach dem Einleiten in Ätznatronlösung als Fluorcalcium[2] zu bestimmen.

Diesen beiden Gruppen gegenüber scheint mir das von Berzelius und Rose zur Bestimmung des Fluorgehalts der Silikate[3] ausgearbeitete Verfahren eine Sonderstellung einzunehmen, indem es sich hierbei vermutlich überhaupt nicht um das im Titel genannte Problem handelt, da das Fluor in den Silikaten als Substituens für an Kieselsäure gebundenen Sauerstoff zu fungieren scheint, welche Anschauung ich im Laufe dieser Abhandlung zu begründen versuchen werde.

Die von mir angestellten Untersuchungen beziehen sich nur auf die erste der genannten Kategorien und beschäftigten sich zunächst speziell mit der alle Methoden gemeinsam betreffenden Kardinalfrage: Kann das Fluor der Fluoride nach dem Wöhler-Freseniusschen Verfahren vollständig in Fluorsilicium übergeführt und als solches verflüchtigt werden, und welches sind die Bedingungen, die hierzu einzuhalten sind? Erst wenn diese Frage befriedigend gelöst ist, hat eine vergleichende Untersuchung darüber Klarheit zu schaffen, welcher der zur Bestimmung des Fluorsiliciums in Vorschlag gebrachten Methoden der Vorzug gebührt. Gegenüber der absoluten Wichtigkeit des ersten Problems ist die Beantwortung der zweiten Frage von sekundärer Bedeutung und es soll diese hier auch nur insofern berührt werden, als sie mit der vorliegenden Arbeit in unmittelbare Beziehung tritt.

Die erste ausführliche, von Fresenius (l. c.) herrührende Abhandlung über diesen Gegenstand erweckt nicht den Eindruck, als handle es sich um ein einwandfreies Verfahren. Abgesehen von den

[1] Kobell, *Journ. prakt. Chem.* **92** (1864), 385.
Ost, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **26** (1893), 151.
Wislicenus, H., *Zeitschr. angew. Chem.* **1901**, 706.
Grf. Leiningen, *Chem. Ztg.* **26** (1902), 967.

[2] Jannasch und Röttgen, *Z. anorg. Chem.* **9** (1894), 267.
Weber, *Centrbl. f. Mineralogie* **1902**, 506.

[3] Berzelius, *Schweigg. Journ.* **16** (1816), 426.
Rose, *Lieb. Ann.* **72** (1849), 343.
Rose, Handbuch analyt. Chemie, (6. Aufl.), 1871, S. 682.
Harker, l. c. (1900.)

widersprechenden Kommentaren, die dasselbe in der Fachliteratur fand und den auf Verbesserung abzielenden Modifikationen, die es im Laufe der Zeit erfuhr, drängen sich schon bei flüchtiger Überprüfung der Originalangaben Bedenken auf und zwar ist es zunächst die unverhältnismäfsig lange, für die Zersetzung des Fluorids beanspruchte Zeitdauer, dann die Notwendigkeit der Anbringung relativ beträchtlicher Korrektionen am Bruttoresultate, die eine Revision des Verfahrens mit dem Zwecke der Klarstellung dieser Verhältnisse wünschenswert erscheinen lassen. Der Umstand, dafs FRESENIUS bezüglich der Menge der zur Bestimmung kommenden Substanz eine nicht näher motivierte, einschränkende Bedingung aufstellt, schliefst bereits das Zugeständnis eines der Methode anhaftenden, nur in seiner Wirkung erkannten, dagegen nach seiner Ursache nicht genügend aufgeklärten Fehlers ein.

Die ohne Zweifel auffallende Tatsache, dafs die Verflüchtigung des Fluors als Fluorsilicium auch bei Anwendung durch konzentrierte Schwefelsäure leicht zersetzbarer Fluoride einen erheblichen Zeitaufwand beansprucht, legt die Vermutung nahe, dafs die eigentliche Ursache dieser Erscheinung auf eine Wechselwirkung zwischen dem primär entwickelten Fluorwasserstoff und der zwecks Überführung desselben in Fluorsilicium zugesetzten Kieselsäure zurückzuführen sein wird. Um hierüber Anhaltspunkte zu gewinnen, knüpfte ich zunächst an die längst bekannte Tatsache an, dafs die Einwirkung des Fluorwasserstoffs auf Quarz eine viel trägere ist als auf die amorphen Modifikationen der Kieselsäure. MACKINTOSH[1] liefs verdünnte (9%) überschüssige Flufssäure unter sonst gleichen Bedingungen auf Quarz- und Opalpulver in der Kälte einwirken. Quarz verlor innerhalb einer Stunde 1.56%, Opal 77.28% seines Gewichtes. Bekannt ist ferner, dafs die in der üblichen Weise bewerkstelligte Darstellung der Kieselfluorwasserstoffsäure bei Anwendung von Glaspulver oder gefällter Kieselsäure an Stelle des Quarzsandes viel rascher und auch quantitativ vorteilhafter verläuft. Einen weiteren Beitrag zur Illustrierung dieser Verschiedenheit des Verhaltens der Kieselsäuresubstanz lieferten mir Beobachtungen, die ich gelegentlich einer Untersuchung über die Empfindlichkeit des qualitativen Nachweises der Kieselsäure durch Überführung derselben in SiF_4 machte. Während es z. B. nicht möglich war, in 0.1 g feinsten Quarzpulvers unter Beigabe von 0.3 g Flufsspat und 0.01 g Magnesit und der

[1] J. B. MACKINTOSH, The action of hydrofluoric acid on silica and silicates (*Chem. News* 54, 102.)

entsprechenden Menge konz. Schwefelsäure bei Benutzung eines kleinen, 7.3 ccm fassenden Platintiegels die Kieselsäure nachzuweisen (!), gelang dies mit gröſster Schärfe, nachdem dieselbe Quarzmenge vorher mit Soda aufgeschlossen, die Schmelze mit H_2SO_4 zersetzt und nach teilweisem Abrauchen der letzteren unter sonst gleichen Bedingungen zur Reaktion gebracht wurde. Nach vorhergegangenem Aufschlieſsen gelingt der Kieselsäurenachweis unter Benutzung eines Tiegels von 7.3 ccm Inhalt sogar noch bei Anwendung von 5 mgr Quarzpulver (siehe S. 305). Der naheliegenden Anregung, die diese Erfahrungen bieten, folgend, führte ich eine gröſsere Reihe von Versuchen in der Absicht aus, den Einfluſs verschiedener Kieselsäuremodifikationen und Silikate auf den Verlauf der Wöhler-Freseniusschen Zersetzungsreaktion festzustellen. Gleichzeitig sollten auch Anhaltspunkte zur Ermittelung der günstigsten Zersetzungstemperatur gewonnen werden, da für die bisherigen Vorschriften offenbar die Rücksicht auf gewisse Unvollkommenheiten der Apparate entscheidend war.

I. Untersuchungen unter Zugrundelegung des Wöhlerschen Prinzipes.

1. Apparate und deren Anordnung.

Da es sich zunächst um die Ausführung einer gröſseren Reihe orientierender Versuche handelte, bedurfte ich eines Apparates, mit Hilfe dessen bei einfachen Manipulationen und mit geringem Zeitaufwand Fluorbestimmungen durchgeführt werden konnten. Als am zweckentsprechensten erwies sich eine Konstruktion, die im Prinzip mit der von Wöhler (l. c.) vorgeschlagenen übereinstimmt, aber durch eine ganze Reihe von Modifikationen und Verbesserungen der primitiven Wöhlerschen Anordnung überlegen ist. Im folgenden soll derselbe in der nach verschiedenen Zwischenstadien endgiltig beibehaltenen Gestalt beschrieben werden.[1]

Das System besteht im wesentlichen aus zwei Teilen, einem Zersetzungs- und einem Kondensationsapparat. Da die Temperatur bei den Versuchen möglicherweise bis zum Siedepunkt der Schwefelsäure gesteigert werden muſste, war für ersteren die Verwendung von Kork- oder Kautschukverschlüssen von vornherein ausgeschlossen, der Zersetzungsapparat (Figur 1) ist daher ganz in Glas ausgeführt. Er besteht, wie aus der Figur ersichtlich, aus 2 (ca. 30 ccm

---

[1] Alle in vorliegender Arbeit beschriebenen Apparate wurden von der Firma Dr. Bender und Dr. Hobein in München hergestellt und sind durch dieselbe zu beziehen.

fassenden) Kölbchen (K_1 u. K_2), die durch ein Doppelknierohr (r_2), ähnlich wie bei dem bekannten WILL-FRESENIUSschen Kohlensäurebestimmungsapparat verbunden und mit Zu- und Ableitungsröhrchen (r_1 u. r_3) versehen sind. Das Zersetzungskölbchen (K_1) ist in seinem basalen Teile wegen der korrodierenden Einwirkung der Flufssäure dickwandiger geblasen, auch übertrifft es Kölbchen K_2 an Höhe, um für den Fall des Aufschäumens des Reaktionsgemisches genügend Raum zu bieten. Auch resultieren aus diesem Verhältnis günstigere Bedingungen für das während der Ausführung der Versuche besonders wichtige, wirksame Schütteln des Apparats. Die Glasverschlüsse

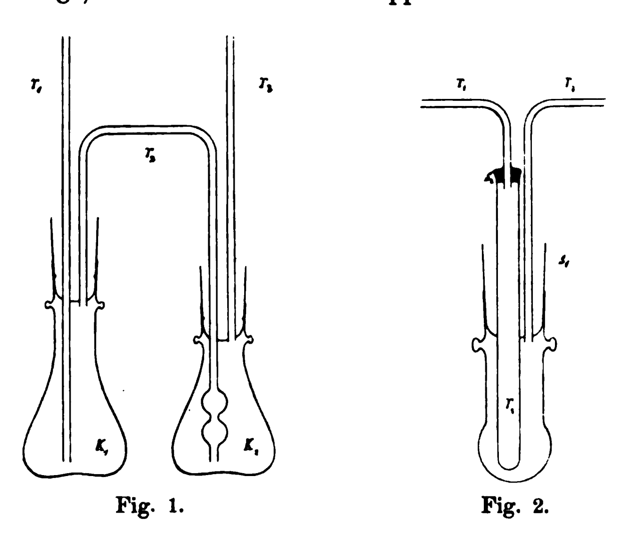


Fig. 1. Fig. 2.

weichen insofern von der sonst gebräuchlichen Form ab, als der Hohlraum der Glocke statt nach innen nach aufsen gekehrt ist, wodurch die Abnahme der Verschlüsse, namentlich bei fest eingeriebenen oder eingewachsenen Stopfen unverhältnismäsig erleichtert wird, ein Vorteil, der bei der begreiflicherweise nicht allzugrofsen Widerstandsfähigkeit des Apparates nicht unterschätzt werden darf. Die Stopfen tragen ungefähr im inneren Drittel des Schliffes eine Querriefe, der nach aufsen anstehende Raum ist auf etwa 3 mm mit weichem Graphit eingerieben, welche Zone mit einer ebenso breiten, auf dem Schliff des Kölbchenhalses befindlichen korrespondiert. Andere Dichtungsmittel haben sich bei den hohen Temperaturen, die bei den Versuchen in Betracht kommen, als ungeeignet erwiesen. Rohr r_2 besitzt nahe seinem längeren Ende 2 nebeneinander befindliche, kugelförmige Erweiterungen. Zur Verhinderung des Lockerns der

Verschlüsse während des Versuches werden dieselben durch Platindraht, dessen Enden um 2 am Kölbchenhalse angeblasene Glaswarzen gewunden sind, festgehalten. Die Dicke des Platindrahtes beträgt am besten etwa 0.3—0.4 mm, da bei dieser Stärke ein einfaches Umwickeln der Warze mit dem gespannten Drahte genügt, während bei Anwendung dünnerer Drähte ein umständliches Verbinden oder Zusammendrehen notwendig ist, wodurch dieselben bei wiederholtem Gebrauche mehr oder weniger leiden und nach kurzer Zeit unbrauchbar werden.

Das Kondensationsgefäfs, dessen Einrichtung aus beigegebener Skizze (Fig. 2) ohne weiteres ersichtlich ist, hat die Aufgabe, aus einem mit den bekanntlich schwer kondensierbaren SO_3-Dämpfen beladenen Gasstrom diese zurückzuhalten bezw. denselben solange als Reservoir zu dienen, bis die Kondensation erreicht ist.[1] Das Gas tritt durch das Rohr r_1 ein, streicht über in r_2 befindliche, mit konzentrierter Schwefelsäure benetzte Glasperlen, tritt durch kleine Öffnungen unter Schwefelsäure aus und verläfst den Apparat durch r_3. Die Glasperlen sind mit konzentrierter Schwefelsäure ausgekocht, gut gewaschen und unter möglichstem Auschlufs von Staub getrocknet. Der Stopfen s_1 ist am besten aus Glas, s_2 ein Korkverschlufs mit Siegelwachsdecke. Dieser einfache Absorptions- bezw. Kondensationsapparat empfiehlt sich für alle Fälle, in denen es sich darum handelt, aus einem Gasstrom kleine Mengen von Verunreinigungen möglichst vollkommen zu beseitigen. Die Beschickung und Vorbereitung zum Gebrauch geschieht in einfachster Weise, indem der aufgebrauchte Teil des Absorptionsmittels mit einer Pipette entfernt und durch frisches ersetzt wird, während die Benetzung der Glasperlen nach Wiederherstellung des Verschlusses durch Saugen an r_1 erfolgt. Schliefst s_1 (ebenfalls mit Graphitdichtung versehen und wie die Stopfen des Zersetzungsapparates durch Drahtverbindungen gegen Lockerung gesichert) dicht, so genügt einmalige Beschickung für eine ganze Reihe von Fluorbestimmungen.

Zur Ausführung der Versuche bedarf man noch eines mit reiner Luft, am besten im Freien gefüllten Gasometers, eines wirksamen Trockensystems für die Luft, einer geeigneten Unterlage für den Zersetzungsapparat, eines $CaCl_2$-Rohres als Schutzrohr für das Kon-

[1] Es ist bemerkenswert, dafs die störenden SO_3-Dämpfe, so lange sie sich in Bewegung befinden, nur sehr schwierig zur Kondensation gebracht werden können, während sie sich in der Ruhe verhältnismäfsig rasch und vollständig niederschlagen.

densationskölbchen und eines Absorptionsgefäfses für das entweichende, aufserordentlich belästigende Fluorsilicium. Mein Trockensystem besteht aus einem mit $CaCl_2$ und einem mit konzentrierter H_2SO_4 und Glasperlen beschickten U-Rohr. Da die Erneuerung der H_2SO_4 in letzterem unbequem auszuführen ist und auch der Gang des Luftstromes sich nicht genau verfolgen läfst, schliefse ich noch ein kleines zirka 10 ccm konzentrierte H_2SO_4 enthaltendes Glaskölbchen an, das vor jedem Versuche frisch gefüllt wird und eine bessere Kontrolle des Luftstromes gestattet. Zur Regulierung des letzteren dient ein am Schlusse des Trockensystems angebrachter Glashahn;[1] die Unterlage für den Zersetzungsapparat mufs derart konstruiert sein, dafs Kölbchen K_1 auf hohe Temperaturen, eventuell bis zum Siedepunkt der Schwefelsäure erhitzt werden kann, während Kölbchen K_2 gleichzeitig eine möglichst geringe Temperatursteigerung erfahren soll, um die Kondensation der SO_3-Dämpfe nicht zu beeinträchtigen. Die Unterlage ist daher zweiteilig ausgeführt, für das Zersetzungskölbchen aus Metall (Messing-, Kupfer- oder Eisenblech) für Kölbchen K_2 aus ausgeglühtem Asbest. Um auch noch den Einflufs der Wärmestrahlung nach Möglichkeit zu eliminieren, sind beide Kölbchen durch eine Asbestscheidewand, die auch auf die Unterseite der Unterlage fortgesetzt ist, getrennt. Die Metallunterlage für Kölbchen K_1 mufs während der Versuche aus einem Grunde, der bei einer späteren Gelegenheit berührt werden soll, stets mit einem Blättchen dünnen, ausgeglühten Asbestpapiers bedeckt sein. Das Absorptionsgefäfs für das entweichende Fluorsilicium besteht entweder aus einem mit feuchten, gröfseren Bimssteinstückchen gefüllten U-Rohr oder einem zirka $^1/_4$ Liter fassenden Kolben, der mit etwas Wasser beschickt und mit einem lose aufsitzenden, bezw. mit einer Längsfurche versehenen) vom Zuleitungsrohr durchbrochenen Stopfen verschlossen ist. Das Rohr mündet zirka 5 mm über dem Niveau des Wassers. Zwischen dem Kondensations- und Absorptionsgefäfs ist ein $CaCl_2$-Schutzrohr eingeschaltet.

Für die Art der Anordnung der verschiedenen Teile des Systems

[1] Ich ziehe einen Glashahn in diesem Falle einem Schraubenquetschhahn vor, da es sich bei der Ausführung der Bestimmungen darum handelt, den Luftstrom in einem bestimmten Moment mit möglichst geringem Zeitverlust in Gang zu setzen, was bei Anwendung eines Schraubenquetschhahnes im allgemeinen nicht so sicher gelingt. Auch vermeide ich gerne eine längere Schlauchverbindung, wie sie die Anbringung eines Quetschhahnes zur Voraussetzung hat.

ist zunächst der Umstand bestimmend, dafs die Durchführung der Versuche ein andauerndes und wirksames Schütteln des Zersetzungsapparates erfordert. Die Verbindungen des letzteren mit den benachbarten Teilen müssen daher möglichst beweglich sein und sollen einen nicht zu eng begrenzten Spielraum für die Schüttelbewegung gestatten. Zur Erreichung dieses Zweckes hat es sich als vorteilhaft erwiesen, den Zersetzungsapparat im Prinzip hängend (und nur durch die eingeschobene Unterlage etwas gestützt) anzubringen. (Figur 3.)

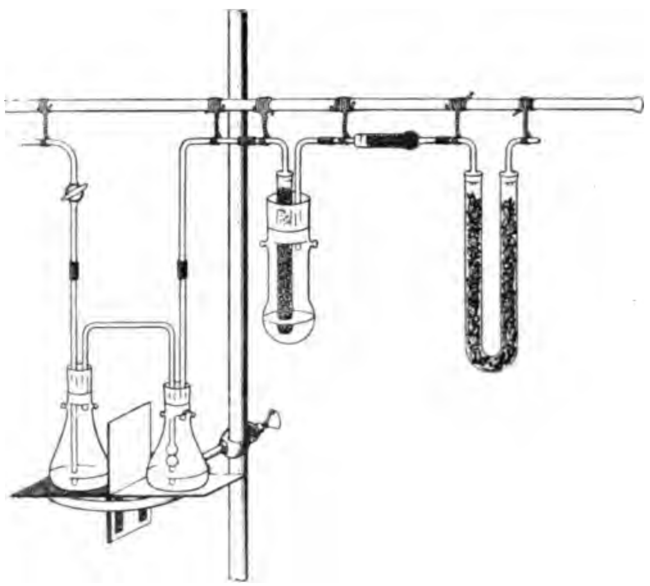


Fig. 3.

Zur Verbindung der einzelnen Gefäfse untereinander benutzte ich nahtlose, dickwandige Schläuche aus vulkanisiertem Kautschuk, nachdem sie vor dem Gebrauch mit verdünnter Kalilauge ausgekocht und sorgfältig gewaschen worden waren. Die Verbindungen („Glas auf Glas“) waren auch unter dem vollen Wasserdruck des Gasometers absolut gasdicht.

2. Kontrollsubstanzen und Hilfsmaterialien.

Als Kontrollsubstanzen benutzte ich Fluorcalcium und saures Fluorkalium. Ersteres verwendete ich in Form von reinstem, vollständig farblosem und wasserhellem, natürlichem Flufsspat, wie er

für optische Zwecke benutzt wird. Auf qualitativem Wege konnten in demselben keine Verunreinigungen nachgewiesen werden. Die quantitative Prüfung geschah durch Zersetzung und Abrauchen mit rückstandfreier Schwefelsäure:

Aus 0.3115 g CaF_2 wurden erhalten 0.5423 g $CaSO_4$ gegen 0.5428 g (berechnet)
Aus 0.4002 g CaF_2 wurden erhalten 0.6971 g $CaSO_4$ gegen 0.6974 g (berechnet)
(Ca = 40.1, F = 19, S = 32, O = 16.)

Das saure Fluorkalium wurde dargestellt durch Neutralisieren einer gemessenen Menge reinster, verdünnter Flufssäure mit Kaliumkarbonat, darauffolgendes Hinzufügen der gleichen Menge Flufssäure. Der erhaltene Kristallbrei wurde im Kautschuktrichter filtriert und abgeprefst, mit verdünnter Flufssäure gewaschen, zunächst zwischen Filtrierpapier, dann über Schwefelsäure getrocknet und im Chlorcalciumexsikkator aufbewahrt. Auch dieses Salz wurde in Sulfat übergeführt.

Abgewogen 0.5217 g KF.HF, gefunden 0.5812 g K_2SO_4, berechnet 0.5818 g K_2SO_4
(K = 39.1, F = 19, H = 1.)

Als Schwefelsäure wurde sowohl zum Füllen des Trocken- und Kondensationsapparates, wie zur Zersetzung der Fluoride reinste konzentrierte Handelssäure verwendet, nachdem behufs Entfernung flüchtiger Beimengungen und organischer Substanzen, sowie eines immer vorhandenen Wasserüberschusses etwa $^1/_{20}$ ihres Volumens aus einer kleinen Glasretorte abdestilliert worden war.[1] Durch Ausführung einer Reihe blinder Versuche überzeugte ich mich, dafs das ganze zu wägende System, normal beschickt, auch bei wiederholtem Aufkochen der Schwefelsäure im Kölbchen K_1 bei korrektem Arbeiten gewichtskonstant bleibt.

Über die zur Verwendung kommenden Kieselsäureformen siehe S. 270—272.

3. Ausführung der Versuche.

Um mich später bei dem Berichte über die Variierung der Versuchsbedingungen kurz darauf beziehen zu können, beschreibe ich

---

[1] Das Destillieren aus Platingefäfsen hat sich für alle hier in Betracht kommenden Fälle als ungeeignet erwiesen, da die so erhaltene Säure (Destillat wie Rückstand, letzterer übrigens aufserdem mehr oder weniger stark platinhaltig) wegen ihres Gehalts an Schwefeldioxyd nicht verwendbar war.

hier zunächst ausführlich den Verlauf einer Fluorbestimmung nach dem Verfahren, wie ich es als Ergebnis einer längeren Reihe von vergleichenden Versuchen endgültig als das zuverlässigste und vorteilhafteste erprobte. Der Übersichtlichkeit halber gliedere ich die Beschreibung in 3, den wesentlichen Phasen des ganzen Verlaufes entsprechende Abschnitte:

Vorbereitungen: Das sorgfältig gereinigte, getrocknete und insbesondere vor dem Eindringen von Staub geschützte Zersetzungskölbchen K_1 (siehe Figur 1) wird mit der Substanz, deren Menge annähernd so zu bemessen ist, dafs sie im Maximum zirka 70 mg $SiFl_4$ entspricht[1] (in der Form von Fluorcalcium zirka 0.1 g), und der 10 fachen Menge Bergkristallpulver,[2] Kölbchen K_2 mit zirka 25 ccm Schwefelsäure beschickt, die Verschlüsse angebracht und durch Platindraht gegen Lockerung gesichert, der Apparat auf gasdichten Schlufs geprüft und nach Eintritt des Temperaturausgleichs gewogen. Der Zersetzungsapparat wiegt, vollkommen beschickt, zirka 70—75 g, das Kondensationsgefäfs zirka 40 g. Die Überführung der Schwefelsäure erfolgt in der Weise, dafs man, r_1 verschlossen, bei r_3 unter Vorlage eines $CaCl_2$-Rohres[3] saugt. Nach Aufhebung der Saugwirkung tritt die Säure durch r_2 in das evakuierte Zersetzungskölbchen über. Man wiederholt diese Operation so oft, bis die erforderliche Säuremenge (zirka 15 ccm) übergeführt ist, K_2 enthält dann noch bei richtiger ursprünglicher Füllung zirka 10 ccm. Es ist vorteilhaft, diese Quantitat nicht wesentlich zu überschreiten, um den Kondensationsraum für das mit SO_3-Dämpfen beladene Gasgemenge nicht unnötigerweise zu verringern. Verbindet man nun r_1 mit der Luftzuleitung, r_3 mit dem Kondensationsapparat, fügt das $CaCl_2$-Schutzrohr und das Absorptionskölbchen an und überzeugt sich noch von dem prompten Funktionieren des Gasometers,[3] so sind die Vorbereitungen zum Versuch beendet.

Durchführung der Zersetzung: Man schüttelt zunächst den

[1] Gröfsere Substanzmengen würden eine entsprechende Vergröfserung des Apparates erfordern, so dafs wegen der damit verbundenen Gewichtserhöhung das Prinzip der Methode (Wägung des ganzen Zersetzungssystems vor und nach dem Versuch) aufgegeben werden müfste.

[2] Über Modifikationen der Beschickung für spezielle Fälle (siehe S. 269).

[3] Von besonderer Wichtigkeit für die späteren Operationen. Während der ganzen Dauer des Versuches steht das Trockensystem unter dem vollen Wasserdruck des Gasometers, zur Regulierung des Luftstromes dient nur der Glashahn am Schlusse des Trockensystems.

Zersetzungsapparat bei abgestellter Luftzuleitung zirka 1 Minute in der Kälte, um eine möglichst innige Mischung der Substanz mit dem Quarzpulver zu erzielen, erhitzt dann unter fortwährendem Schütteln[1] mit zunächst kleiner Bunsenflamme zirka 10 Minuten lang und steigert die Temperatur allmählich so, dafs nach zirka 30 Minuten die volle Bunsenflamme zur Wirkung kommt. Bei der getroffenen Anordnung (Asbestpapier-Unterlage für K_1) kommt die Schwefelsäure hierbei nicht zum Sieden, der durch die Erhitzung der im Apparat enthaltenen Luft und die Entwickelung von $SiFl_4$ erzeugte Gasstrom führt nur ganz geringe Mengen von SO_3-Dämpfen nach K_2 über, das Kondensationsgefäfs bleibt davon noch vollkommen frei. Im Zersetzungskölbchen K_1 bildet sich schon bei verhältnismäfsig niedriger Temperatur ein voluminöser Schaum,[2] der durch lebhaftes Schütteln möglichst gleichmäfsig zu verteilen ist, im anderen Falle verdichtet er sich leicht auf der Oberfläche zu einer das Entweichen des SiF_4 hindernden und auch bei dem folgenden Kochen der Schwefelsäure lästigen Haut. Nach etwa einer Stunde schreitet man an die Vollendung der Zersetzung durch Erhitzen der Schwefelsäure zum Kochen. Zu diesem Zwecke wird der Zersetzungsapparat seitlich etwas gegen die Unterlage verschoben und K_1 unter fortwährendem, lebhaftem Schütteln mit zirka 6 cm hoher, nichtleuchtender Bunsenflamme frei erhitzt, bis plötzliches, lebhaftes Aufschäumen eintritt,[3] worauf sofort die Flamme entfernt und unter die Metallplatte, der Apparat aber rasch auf die Unterlage zurückgestellt[4] wird, während man gleichzeitig die ganze Aufmerksamkeit auf das Niveau im Röhrchen r_2 konzentriert und ohne Zeitverlust den Luftstrom mittels des Hahnes so reguliert, dafs

---

[1] Zum wirksamen Schütteln des Zersetzungsapparates fafst man Kölbchen K_2 am vorteilhaftesten unmittelbar über dem Stopfen an den Glasröhrchen.

[2] Was die Natur dieses Schaumes betrifft, so scheint derselbe ein Zwischenprodukt darzustellen, das bei höherer Temperatur langsam zersetzt wird.

[3] Es ist dies die einzige kritische Phase während der ganzen Zersetzung, die gleichzeitig rasches und ruhiges Operieren erfordert. Wesentlich ist, wie bereits bemerkt, das prompte Funktionieren der Luftzuleitung. Tritt eine Verzögerung dieser Herkunft ein, so stürzt die Schwefelsäure selbstverständlich mit Vehemenz von K_2 nach K_1 und die Bestimmung ist dann natürlich verloren. In derartigen Experimenten nicht Geübten ist jedenfalls die Ausführung eines blinden Versuches zu empfehlen.

[4] Es ist wesentlich, wie bereits oben bemerkt, dafs die Metallplatte mit einem dünnen Asbestpapierblättchen bedeckt ist, andernfalls springt das heifse Kölbchen sicher bei der Berührung mit dem inzwischen abgekühlten Metall.

gerade soviel Luft nach K_1 eintritt, um die durch die Abkühlung und durch die Kondensation der Schwefelsäuredämpfe hervorgerufene Druckänderuug auszugleichen, daſs aber ein Übertreten von Luft bezw. SiF_4 nach K_2 nach Möglichkeit verhindert bezw. beschränkt wird. Nach etwa einer Minute entfernt man die Flamme. Das weitere Verfahren richtet sich nach den bisher gemachten Beobachtungen. Bei normalem Arbeiten ist das Kondensationskölbchen noch vollkommen frei von SO_3-Dämpfen. In diesem Falle steht der unmittelbaren Fortführung des Experiments — einer Wiederholung des Erhitzens der Schwefelsäure zum Sieden — nichts im Wege. Ist aber durch Unvorsichtigkeit oder besondere Zufälle beim Regulieren des Luftstromes eine gröſsere Menge von SO_3-Dämpfen in das Kondensationskölbchen übergetrieben worden,[1] so läſst man, natürlich bei entsprechend geregeltem Luftzutritt, so lange abkühlen, bis die Kondensation derselben erreicht ist (zirka 20 Minuten). Nach dem ersten Aufkochen der Schwefelsäure enthält K_1 in der Regel noch reichliche Mengen Schaum, zu deren Beseitigung ein zweites, eventuell nochmaliges Erhitzen bis zum Siedepunkte der Säure erforderlich ist. Bei dieser Gelegenheit trachtet man nach Möglichkeit, die an den Wänden des Zersetzungskölbchens haftenden Schaumflocken durch geeignete Schüttelbewegungen[2] herunterzuspülen. Nach Erreichung des Kochpunktes ist das Verfahren jedesmal wie oben angegeben. Der Versuch ist beendigt, wenn sämtlicher Schaum im Kölbchen K_1 verschwunden ist und beim Aufkochen der Schwefelsäure gleichzeitig lebhafte Kondensation im Doppelknierohr r_2 eintritt.[3]

---

[1] Ich erwähne hier, daſs schon ganz geringe, dem Gewichte nach höchst unbedeutende SO_3-Mengen unverhältnismäſsig starke Nebelbildung verursachen, man also im allgemeinen geneigt ist, etwaige Verluste durch Entweichen solcher Dämpfe zu überschätzen.

[2] Es läſst sich hierbei nicht vermeiden, daſs die Schwefelsäure auch z. T. die Innenseite des Stopfens bespült. Infolge der Kapillarwirkung steigt die Säure nun im Schliffe auf und tritt dann schlieſslich nach auſsen. Selbstverständlich ist dann die betr. Bestimmung verloren, da sich sofort der Einfluſs der Wasserabsorption der Schwefelsäure durch Gewichtszunahme äuſsert. Um diese Möglichkeit auszuschlieſsen, trägt der Stopfen ungefähr in der Mitte der Schliffbreite eine Querriefe, die der Fortbewegung der Schwefelsäure eine Grenze setzt.

[3] Bei Anwendung nicht zu kleiner Fluoridmengen findet beim ersten und meist auch beim zweiten Aufkochen der Schwefelsäure eigentümlicherweise im Doppelknierohr keine Kondensation statt. Der ganze Vorgang erweckt den Eindruck, als handle es sich überhaupt nicht um ein Sieden der Säure, sondern vielmehr um eine plötzliche, lebhaftere SiF_4-Entwickelung. Diese Auffassung

Zur Beendigung der Bestimmung läſst man den Zersetzungsapparat unter andauernder Regulierung des Luftzutritts erkalten, wartet, falls hierbei die Nebel in den zu wägenden Gefäſsen nicht verschwanden, die Kondensation derselben ab, läſst nun zur Verdrängung des SiF_4 1 Liter Luft in ziemlich raschem Strom (ca. 15 bis 20 Minuten) durch das ganze System hindurchstreichen und wägt nach Eintritt des Temperaturausgleichs. Die Gewichtszunahme des Kondensationskölbchens ist bei richtigem Arbeiten nur eine geringe (0.5—1 mg).

Vom Beginn der Zersetzung ab ist eine Bestimmung unter normalen Verhältnissen in höchstens 3 Stunden durchzuführen. Handelt es sich um die Bestimmung sehr geringer Fluormengen, so läſst sich die Dauer eines Versuches unter entsprechender Kürzung der für die einzelnen Phasen angegebenen Zeiträume auf 1—$1^1/_2$ Stunden beschränken. Namentlich kann in diesem Falle die erste Erhitzungsperiode auf 15 Minuten reduziert werden und da die Schaumbildung nur eine geringe ist, genügt meist schon einmaliges Aufkochen, um sie zu beseitigen.

Es erübrigt hier noch, einen Spezialfall zu berühren, nämlich die Untersuchung leicht zersetzbarer Fluoride. Solche, namentlich saure, z. B. $NH_4F.HF$ können nicht mit dem Kieselsäurezuschlag im Kölbchen K_1 zusammen gewogen werden, da diese Substanzen in feiner Verteilung bereits beim Schütteln aufeinander reagieren. Es empfiehlt sich in diesem Falle, die Kieselsäure der Zersetzungssäure zuzusetzen und nach dem möglichst vollständigen Aufschlämmen mit letzterer gemeinsam nach K_2 in der oben angegebenen Weise überzuführen. Da ungefähr die Hälfte der Schwefelsäure und somit auch der Kieselsäure in K_2 zurückbleibt, ist es notwendig, ersterer ungefähr die doppelte Menge an letzterer als im Normalfalle zuzusetzen. Solche leicht zersetzbare Fluoride, z. B. Ammonfluorid, korrodieren bereits bei der Berührung die Glaswände, es ist daher auch rasches Wägen u. s. w. geboten.[1] Da sich ferner bei der

---

gewinnt dadurch an Wahrscheinlichkeit, daſs der mehrfach erwähnte, flockige Schaum, der seiner ganzen Beschaffenheit nach nicht durch Verteilung oder Aufschlämmen von Quarz- oder Fluoridpulver entstanden sein kann, ein intermediäres oder polymeres Produkt darzustellen scheint, dessen Zersetzung bezw. Spaltung in der Nähe des Siedepunktes der Schwefelsäure vor sich geht.

[1] Um eine vorzeitige Einwirkung des Fluorids auf die Glaswände zu verhindern, bedeckt man mit Vorteil den Boden des zur Aufnahme desselben bestimmten Gefäſses zuerst mit einer dünnen Schicht von reinem, gelinde ausgeglühtem Baryumsulfatpulver.

Überführung des Kieselsäure-Schwefelsäuregemisches sofort gröfsere Mengen SiF_4 entwickeln, empfiehlt es sich, dem beim Saugen eingeschalteten $CaCl_2$-Rohr noch ein mit feuchten Bimssteinstücken beschicktes vorzulegen.

Was die Dauerhaftigkeit des Zersetzungskölbchens K_1 betrifft, so bemerke ich, dafs dasselbe unbedenklich zur Ausführung einer gröfseren Reihe von Bestimmungen benützt werden kann. Die Gewichtsabnahme desselben bei der Zersetzung von 0.1 g Flufsspat beträgt 30—45 mg. Ich habe meine sämtlichen Versuche mit zwei Apparaten ausgeführt, von denen der erste auch nicht infolge fortgeschrittener Korrosion der Innenwand des Zersetzungskölbchens, sondern nur durch einen Zufall unbrauchbar wurde.

Vergleichende Versuche unter Anwendung verschiedener Kieselsäureformen.

Wie schon in der Einleitung erwähnt, verhält sich Fluorwasserstoff gegen Kieselsäure verschieden, je nachdem letztere in Form von Quarz, Opal oder in gebundenem Zustande als Silikat zur Reaktion gebracht wird. Da sich nun Quarz nach den bisherigen Beobachtungen gegen Fluorwasserstoff besonders resistent verhält, so führte ich zunächst eine gröfsere Reihe von Versuchen aus in der Absicht, den Einflufs der übrigen Kieselsäureformen auf den Verlauf und die Resultate der Fluorbestimmungen zu studieren und auf diese Weise vielleicht zu vorteilhafteren Arbeitsbedingungen zu gelangen.

Zunächst benutzte ich kristallisiertes Kaliumsilikat, dann Natronglas und Bimsstein, die ich als feines Pulver der Zersetzungssäure zufügte (auf 100 ccm konz. H_2SO_4 20 g Silikat) und das, wie oben erwähnt, nach vorhergegangenem Aufschlämmen mit der Zersetzungssäure von K_2 nach K_1 übergeführt wurde. Zur Zerstörung etwa vorhandener organischer Substanz, sowie zur Entfernung flüchtiger Beimengungen wurde die Schwefelsäure mit den Zuschlägen vor der Verwendung stets zum Kochen erhitzt. Die mit diesen Materialien erhaltenen Resultate waren durchwegs unbefriedigend und zwar auffallenderweise stets zu niedrig, obwohl alle Fehlerquellen eine Erhöhung des zu erwartenden Fluorsiliciumgewichtes voraussehen lassen. Die Differenzen bewegten sich bei Zersetzung von ca. 0.1 g CaF_2 zwischen 8 und 15 mg SiF_4.

Daraufhin machte ich Bestimmungen unter Anwendung gefällter und geglühter Kieselsäure[1]. Das Ergebnis war ein überraschendes. In diesem Falle steigerte sich der Verlust so sehr, dafs von zu erwartenden ca. 70 mg SiF_4 nur 4—5 mg verflüchtigt wurden, obwohl die Schwefelsäure stets am Schlusse zum Kochen erhitzt worden war. Diese Erscheinung, die sich aus den bisher über die Einwirkung von Fluorwasserstoff auf Kieselsäure bekannt gewordenen Tatsachen nicht erklären läfst, kann wohl nur auf die Bildung einer nicht flüchtigen Fluorsiliciumverbindung zurückgeführt werden, da einerseits die im normalen Sinne erfolgende Zersetzung des Fluorcalciums durch Schwefelsäure kaum ernstlich in Zweifel gezogen werden kann und andererseits, wie ich mich überzeugte, kein Fluorwasserstoff entwich. Ich war bemüht, diese interessanten Beziehungen durch Anstellung spezieller Versuche nach Möglichkeit klar zu legen und werde darüber, um die Übersichtlichkeit dieser ausschliefslich den praktisch-analytischen Bedürfnissen gewidmeten Abhandlung nicht zu stören, anhangsweise referieren[2].

---

[1] Dargestellt durch Schmelzen von 5 g Quarzpulver mit 20 g wasserfreier Soda, Zersetzen der Schmelze mit verdünnter Schwefelsäure, Eindampfen zur Trockne, Extraktion des Rückstandes mit Wasser und schliefslich Trocknen und Glühen der vollständig ausgewaschenen Kieselsäure.

[2] Die Tatsache, dafs durch Verwendung von amorpher Kieselsäure bei Fluorbestimmungen nach Wöhler-Fresenius ungenaue Resultate erzielt werden, findet sich in der Literatur nur einmal berührt und zwar in Fresenius' Originalarbeit „Über ein neues Verfahren zur Bestimmung des Fluors, namentlich auch in Silikaten" (l. c.), worin darauf hingewiesen wird, dafs mit künstlich bereiteter Kieselsäure (durch Einwirkung von SiF_4 auf Wasser und Glühen des Kieselsäurehydrats erhalten) ganz unbefriedigende Resultate erzielt wurden, „offenbar deshalb, weil die Teilchen des Flufsspats und die viel lockereren der so erhaltenen Kieselsäure beim Übergiefsen mit Schwefelsäure nicht nebeneinander gelagert blieben, infolge welches Umstandes Fluorwasserstoffgas mit Kieselfluorgas entweichen konnte". Diese Auffassung ist gesucht und unrichtig, da, wie ich feststellte, dem Fluorsilicium kein Fluorwasserstoff beigemengt ist. Auch würde sie nicht genügen gewisse Begleiterscheinungen, auf die im Anhange (S. 291 bis 293) hingewiesen werden soll, zu erklären. Die Beobachtung Fresenius scheint nicht die ihr zukommende Beachtung gefunden zu haben, da von keiner Seite mehr darauf aufmerksam gemacht wurde und sogar unter Verwendung von gefällter Kieselsäure ausgeführte Fluorbestimmungen in Mineralien (!) veröffentlicht wurden. In neuester Zeit hat G. Harker, [On the composition of N. S. Wales Labradorite and topazes, with a comparison of methods for the estimation of fluorine (*Chem. News* 82 (1900), 56 u. 64] in einer sorgfältigen Arbeit gelegentlich der Vergleichung verschiedener für die Analyse des Topas vor-

Nachdem ich mich so von der Unbrauchbarkeit der in Betracht gezogenen Zuschläge überzeugt hatte, führte ich einige Versuche unter Anwendung käuflichen Quarzpulvers aus. Die Resultate waren, wenn auch zunächst nicht ganz befriedigend, so doch immerhin nur um 2—5 mg zu niedrig. Ich setzte aber die Versuche mit dem Handelspräparat nicht fort, da dasselbe keine Garantie gegen schädliche Beimengungen bietet, also jedenfalls stets einer Prüfung auf nachteilige Verunreinigungen zu unterziehen wäre und stellte mir selbst ganz einwandfreies Material aus reinstem Bergkristall[1] her. Die mit demselben ausgeführten Fluorbestimmungen lieferten vollständig befriedigende Resultate und beweisen endgültig, dafs zur quantitativen Überführung einer (in Form von Fluorid) gegebenen Fluormenge in gasförmiges Fluorsilicium nur Quarz in seiner reinsten Form in Betracht kommen kann. Im Laufe der nachfolgend mitgeteilten Analysenserie wurde auch durch Kontrollwägungen festgestellt, dafs zur Verflüchtigung des gesamten Fluorgehalts das schliefsliche Erhitzen der Schwefelsäure bis zum Siedepunkte und die Wiederholung des Aufkochens bis zum Verschwinden des Schaumes im Zersetzungskölbchen erforderlich ist.

geschlagener Methoden Beobachtungen gemacht, die im wesentlichen als eine Bestätigung der Angaben Fresenius erscheinen, von Harker aber ebenfalls unrichtig gedeutet wurden. Bei Anwendung der „Tetrafluoridmethode" von Liversidge, die in dem speziellen Falle wegen der Unzersetzbarkeit des Topas durch konzentrierte Schwefelsäure ein vorbereitendes Aufschliefsen des Untersuchungsmaterials mit Kaliumnatriumkarbonat erfordert, wurden viel zu niedrige Resultate erhalten. „It seems, therefore, that this method works well for minerals not containing silica. That it is the presence of silica in the topaz which causes the error was shown by adding silica to calcium fluoride or topaz before fusing, when in all cases a much lower result was obtained, the error beeng larger as more silica was added. Thus calcium fluoride gave 36.54 and 35.06 per cent of fluorine, and topaz 7.05 and 4.26 per cent, results much lower than those when silica was not added." Es ist klar, dafs nicht, wie hier vermutet wird, die Anwesenheit der Kieselsäure an sich, sondern nur die durch Zersetzung der alkalischen Schmelze gebildete amorphe Kieselsäure die Verluste an Fluor verursacht. Da Harker nur von „silica" oder „pure silica" spricht, so ist daraus nicht ersichtlich, ob er Quarzpulver oder künstlich dargestellte Kieselsäure verwendete Im letzteren Falle liefsen sich auch manche seiner übrigen, z. T. zu niedrigen Resultate erklären.

[1] Nach starkem Erhitzen der Kristallfragmente über dem Gebläse und Abschrecken derselben in kaltem Wasser leicht zu zerreiben. Das feine Pulver wird nochmals ausgeglüht und gut verschlossen, namentlich vor Staub geschützt, aufbewahrt.

Beleganalysen,

ausgeführt mit dem S. 260—264 beschriebenen Apparate unter Einhaltung des oben näher erläuterten Verfahrens und Anwendung von Bergkristallpulver als Kieselsäurezuschlag:

1. Kontrollsubstanz: Fluorcalcium.

g CaF_2	Gefunden		Berechnet		Differenz	
	g SiF_4	g F	g SiF_4	g F	mg SiF_4	mg F
0.1037	0.0690	0.0502	0.0693	0.0504	−0.3	−0.2
0.1014	0.0672	0.0489	0.0677	0.0493	−0.5	−0.4
0.1011	0.0670	0.0488	0.0675	0.0491	−0.5	−0.4
0.0113	0.0076	0.0055	0.0075	0.0055	+0.1	—
0.0105	0.0067	0 0049	0.0070	0.0051	−0.3	−0.2
0.0120	0.0082	0.0059	0.0080	0.0058	+0.2	+0.1

(Si = 28.4, Ca = 40.1, F = 19.)

2. Kontrollsubstanz: Saures Kaliumfluorid, KF.HF:

g KF.HF	Gefunden		Berechnet		Differenz	
	g SiF_4	g F	g SiF_4	g F	mg SiF_4	mg F
0.1025	0.0681	0.0496	0.0685	0.0499	−0.4	−0.3
0.0130	0.0089	0.0065	0.0087	0.0063	+0.2	+0.1

(K = 39.1, F = 19, H = 1.)

Das Ergebnis ist, wie ersichtlich, ein vollkommen befriedigendes. Auf Grund später gewonnener Erfahrungen (siehe S. 281) sind die SiF_4-Gewichte noch um einen geringen Betrag zu vermindern. Er ist für gleiche Versuchsbedingungen annähernd konstant und durch einen blinden Versuch zu ermitteln. Für die aufgeführten Beleganalysen beträgt die Korrektion als Mittel mehrerer Kontrollversuche 0.4 mg SiF_4 (= 0.3 mg F) und dürfte bei einigermafsen sorgfältiger Vorbereitung 0.5 mg nicht übersteigen. In den meisten Fällen kann wohl von der Bestimmung der Gröfse der Korrektion abgesehen und von dem durch Wägung festgestellten Gewichtsverlust des Apparates einfach 0.5 mg in Abzug gebracht werden.

Zum Schlufs betone ich hier noch kurz diejenigen Momente, von denen nach meiner Erfahrung der günstige Ausfall der Resultate wesentlich abhängt:

1. Der Bergkristall soll nur als äufserst feines Pulver zur Anwendung kommen. Er mufs, wie alle anderen Materialien, voll-

kommen frei von Staub u. s. w. sein und ist nötigenfalls heftig auszuglühen. Schwerer zersetzbare Fluoride, sowie solche, die bei der Zersetzung in schwefelsäureunlösliche Sulfate übergehen, sind ebenfalls in feinster Verteilung anzuwenden.

2. Die Schwefelsäure mufs in der oben angegebenen Weise durch Abdestillieren eines Teiles derselben für den Gebrauch vorbereitet werden. Die Handelssäure liefert schon weit unter dem Siedepunkt ein wasserreiches Destillat, das sich im Doppelknierohr r_2 kondensiert und zur Zersetzung von durchströmendem SiF_4 Anlafs gibt. Hat man eine Reihe von Versuchen auszuführen, so bereite man sich einen gröfseren Vorrat von Schwefelsäure, am einfachsten unter Benutzung der S. 281 näher beschriebenen Vorrichtung.

3. Von besonders günstigem Einflufs auf den Verlauf der Zersetzung ist ein andauerndes und lebhaftes Schütteln, das namentlich während des Erhitzens von K_1 über freier Flamme möglichst wirksam auszuführen ist, um Siedeverzüge und starkes Stofsen zu vermeiden.

4. Man vergewissere sich sorgfältig vor Beginn des Versuches von der Zuverläfsigkeit der Luftzuführung, bemesse den Wasserüberdruck so reichlich, dafs jede Stockung des Luftstroms ausgeschlossen und insbesondere ein promptes Einsetzen desselben im Bedarfsfalle gesichert ist. Der das Trockensystem abschliefsende Hahn sei leicht regulierbar und, wie in Fig. 3 angegeben, unmittelbar über dem Zersetzungskölbchen K_1 angebracht. Während des Erhitzens über freier Flamme beobachte man genau den Moment des Aufschäumens und setze dann den Apparat sofort auf die Unterlage zurück, da bei längerem Erhitzen die Schaumflocken das ganze Zersetzungskölbchen erfüllen und in die Verbindungsröhre eintreten würden, was vermieden werden soll. In dem Mafse, als diese verschwinden, nimmt das Aufkochen einen normaleren Verlauf, was namentlich an der Kondensation reichlicher Schwefelsäuremengen im Kölbchenhalse und im Doppelknierohr erkennbar ist. Man vermeide es tunlichst, durch unvorsichtiges, zu hastiges Öffnen des Hahnes mehr Luft eintreten zu lassen, als notwendig ist, um das Übertreten von Schwefelsäuredämpfen von K_1 nach K_2 zu verhindern. Wenn auch daraus für das Resultat selbst kein Nachteil erwächst, so bringt doch die Notwendigkeit, die Kondensation der durch den Luftstrom nach K_2 übergeführten Schwefelsäuredämpfe abzuwarten, einen erheblichen Zeitverlust mit sich.

5. Während der Erhitzungsperioden ist die Luftzuführung stets abgesperrt.

II. Untersuchungen unter Zugrundelegung des von Fresenius benützten Prinzipes.

Nachdem im vorhergehenden Teile dieser Abhandlung die Bedingungen für den quantitativen Verlauf der von Wöhler zur Bestimmung des Fluorgehaltes der Fluoride gewählten Reaktion ermittelt und alle wesentlichen Erfordernisse für das Gelingen derartiger Untersuchungen festgestellt wurden, haben wir nun der Frage näher zu treten, welchen Modifikationen das oben beschriebene Verfahren, sowie die einschlägige Apparatur zu unterziehen sei, sofern gröfsere Substanzmengen zur Analyse kommen sollen. Auf eine unmittelbare Übernahme des a. S. 260—264 skizzierten und näher beschriebenen Apparates mufste aus praktischen Gründen verzichtet werden, da die notwendige Vergröfserung seines Volumens eine viel zu bedeutende Erhöhung seines Gewichtes zur Folge haben würde. Dagegen schien es geboten, denselben so umzugestalten, dafs seine Verwendung, wenn auch unter Opferung des Prinzips als Restmethode, einer einschränkenden Bedingung nicht mehr unterliegt.

Abgesehen von den Vorrichtungen für die Erzeugung und Reinigung des Luftstromes, die im wesentlichen wie S. 262—263 näher angegeben beschaffen und für diesen Fall zur Entfernung der Kohlensäure noch durch ein kleines Kölbchen mit Kalilauge mit anschliefsendem Natronkalk-U-Rohr ergänzt sind, besteht die neue Anordnung (Fig. 4) aus einem Zersetzungs-, einem Kondensations- und einem Absorptionssystem:

(Siehe Fig. 4 u. 4a, S. 276 u. 277.)[1]

Das Zersetzungssystem entspricht im Prinzip genau dem S. 260 bis 262 beschriebenen. Das weithalsige Kölbchen K_1 fafst in seinem kugelförmigen Teile ca. 150 ccm, Form, gegenseitige Dimensionsverhältnisse und Anordnung der einzelnen Teile des Systems sind aus der Figur ersichtlich. Das Verbindungsrohr r_2 ist im Kölbchen K_2 pipettenförmig erweitert, r_1 und r_3 sind beide an ihrem äufseren Ende leicht gekropft, um ein Abgleiten der Schlauchverbindungen während des Schüttelns zu verhindern, r_1 trägt aufserdem nahe seinem inneren Ende einen nach abwärts gekrümmten, spornförmigen Ansatz. Für K_1 ist unter allen Umständen ein Verschlufs[2], wie

[1] Fig. 4a ist als Fortsetzung des S. 276 in Fig. 4 skizzierten Apparatensystems gedacht.

[2] Wegen der Notwendigkeit, die Schwefelsäure bis zum Kochen zu erhitzen, können auch hier nur Glasstopfen in Betracht kommen. Festbinden derselben ist wegen der Gefahr des Lockerns infolge des anhaltenden Schüttelns unbedingt erforderlich.

er Seite 261 empfohlen wurde, vorzuziehen. Um das auch hier notwendige, in Anbetracht der bedeutenderen Gröfse der Gefäfse unbequemere und ermüdendere, andauernde Schütteln[1] zu erleichtern,

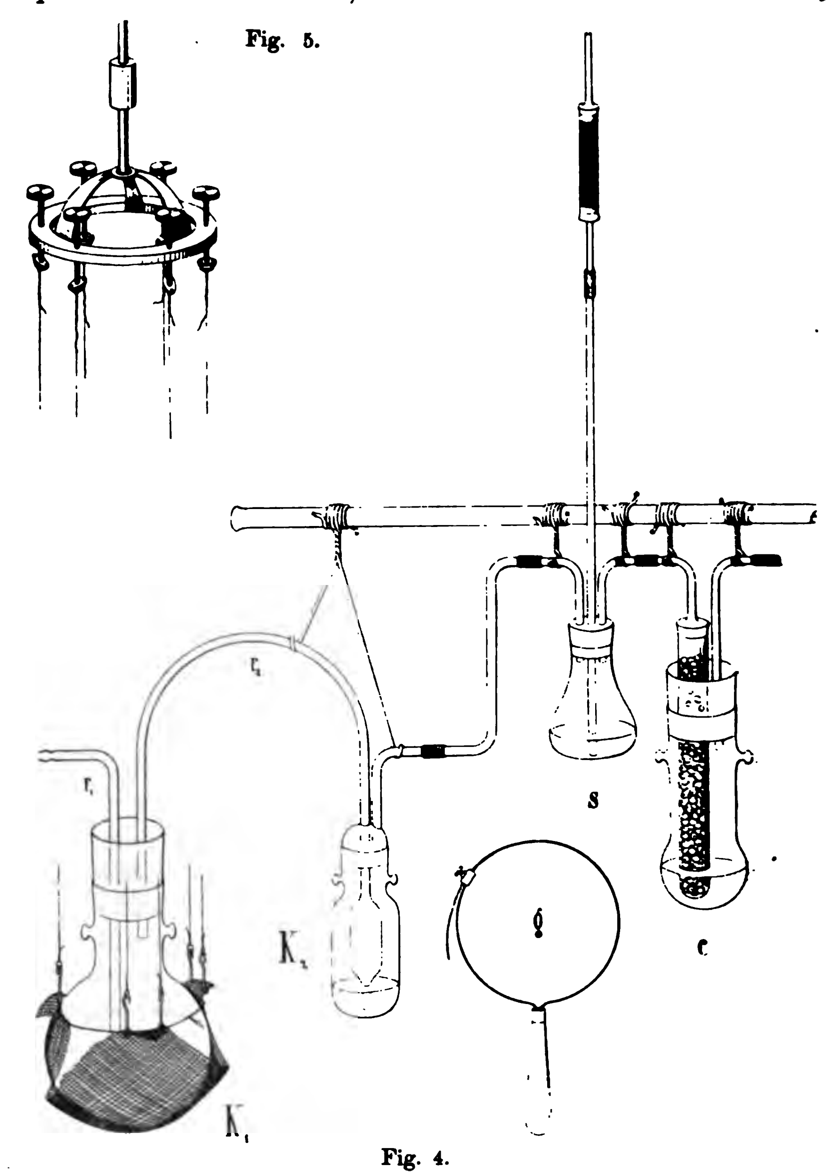


Fig. 5.

Fig. 4.

[1] Unzulässig wäre es, Siedeverzügen durch Beigabe von Platinschnitzel vorzubeugen, da diese zur Entwicklung von SO_2 Anlafs geben. Bei dem ruhigen Sieden der Schwefelsäure, wie es durch rotierendes Schütteln des frei aufgehängten Apparates erzielt wird, ist überhaupt jede derartige Beigabe, wie etwa Glassplitter u. s. w., überflüssig.

wird der Zersetzungsapparat mit grofsem Vorteil frei hängend angebracht. Die von mir gewählte, einfache Aufhängevorrichtung hat sich als sehr praktisch bewährt. Das Kölbchen K_1 wird in ein an dünnen Messing- oder Neusilberdrähten befestigtes, aus einem gewöhnlichen Messingdrahtnetz hergestelltes Körbchen eingesetzt und durch eine geeignete Klammer mit Handgriff (Fig. 4*g*) darin festgehalten. Durch Regulierschrauben, die an einem das ganze Gehänge tragenden, massiven Messingring (Fig. 5) angebracht sind, kann der Apparat auf einfache Weise in die gewünschte Lage gebracht werden. Um ein Lockern der Glasverschlüsse während des Versuches zu verhindern, sind dieselben auch hier, wie Seite 262 empfohlen, dagegen zu sichern.[1]

Das Kondensationssystem besteht im wesentlichen aus dem S. 261—262 beschriebenen und abgebildeten Apparate (*c*) nur ist derselbe, da er in dem vorliegenden Falle nicht gewogen zu werden

Fig. 4 a.

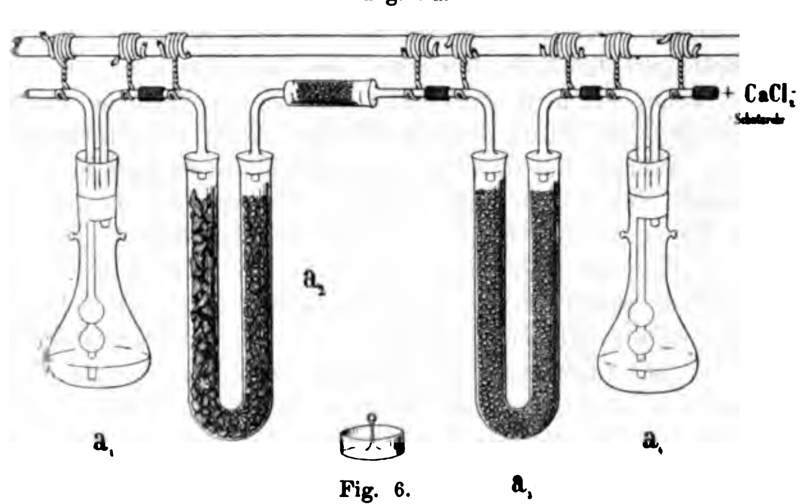


Fig. 6.

braucht, in etwas gröfseren Dimensionen ausgeführt, ferner ist demselben noch ein kleines Sicherheitskölbchen (*s*) vorgelegt, das neben der für die Kondensation der SO_3-Dämpfe vorteilhaften Raumvergröfserung gleichzeitig den Druckausgleich zu vermitteln bestimmt ist. Das Steigrohr desselben trägt ein Natronkalkröhrchen, um die

[1] In diesem Falle können natürlich statt der Platindrähte solche aus weichem Messing oder Eisen verwendet werden.

eintretende Luft von CO_2 zu reinigen. Für die beiden Gefäfse des Kondensationssystem können auch gasdicht hergestellte, am besten paraffinierte Korkverschlüsse zur Verwendung kommen. Das Sicherheitskölbchen ist nicht direkt, sondern durch ein Doppelknierohr beweglich mit dem Zersetzungsapparat verbunden, um die Schüttelbewegung möglichst wenig zu beeinträchtigen.

Das Absorptionssystem ist sowohl was die Art und Füllung, als auch die Anordnung der Gefäfse betrifft, dem von FRESENIUS benützten ganz ähnlich. Das zur Aufnahme der feuchten Bimssteinstückchen bestimmte U-Rohr (a_2) ist vollständig (bei FRESENIUS nur in einem Schenkel) damit gefüllt. In dem dem Gasstrom zugewandten Schenkel sind dieselben gröfser, so dafs Lücken von ca. 0.5 cm Durchmesser frei bleiben und die Gefahr einer Verstopfung derselben durch ausgeschiedene Kieselsäuregallerte ausgeschlossen ist. Ich habe es als praktischer befunden, das zur Absorption der Hauptmenge des Wassers dienende Chlorcalcium nicht direkt in das feuchte Bimsstein-Rohr zu geben, sondern in einem gesonderten, mit letzterem indefs fest verbundenen kleineren Röhrchen zwischen Baumwollenpfropfen unterzubringen, was besonders dann von Vorteil ist, wenn, wie in meinem Falle, Reihen von Versuchen ausgeführt werden sollen. Da die Bimssteinfüllung für mehrere Bestimmungen ausreicht, während das Chlorcalcium jedesmal erneuert werden mufs, wird durch diese kleine Abänderung die Vorbereitung zu dem folgenden Versuche vereinfacht. Das auf das Bimssteinrohr folgende U-Rohr (a_3) ist zur Hälfte mit Natronkalk, zur anderen Hälfte mit Chlorcalcium gefüllt, daran schliefst sich ein mit konz. Schwefelsäure beschicktes Kölbchen (a_4) und endlich ein Chlorcalciumschutzrohr. Da bei Ausführung der Versuche nach dem von mir eingeschlagenen Verfahren während längerer Zeiträume Unterdruck in dem Apparate herrscht, ist dem Bimsstein-U-Rohr ein kleines, mit Schwefelsäure beschicktes Kölbchen (a_1) vorgeschaltet, ferner sind die Zuleitungsröhren beider Schwefelsäurekölbchen mit kugelförmigen Erweiterungen versehen, ersteres, um etwa aus a_2 zurückgesaugte, kleine Wasserdampfmengen nicht zu verlieren, letzteres um ein Zurücksteigen der Säure in das vorhergehende Gefäfs zu vermeiden. Im

[1] Diese Kölbchen tragen Verschlüsse, wie S. 261 angegeben, und sind nur mit 10 ccm Schwefelsäure beschickt. Ich ziehe da, wo es sich nicht um schwer absorbierbare Gase handelt, diese Kölbchen den mit Glasperlen gefüllten U-Röhren vor, da die Erneuerung der Beschickung auf viel bequemere Weise möglich ist.

Gegensatze zu BRANDL (l. c.) halte ich die Einschaltung des Schwefelsäurekölbchens a_4 für unerläfslich, da zur Erzielung genauer Resultate auf die aus a_3 aufgenommenen und durch die folgenden Trockenmittel selbst bei nur mäfsiger Geschwindigkeit des Luftstromes nur unvollständig zurückgehaltenen Feuchtigkeitsmengen nicht verzichtet werden kann.

Blinde Versuche.

Nach meinem ursprünglichen Arbeitsplan war zunächst eine Reihe von Versuchen in Aussicht genommen, die über das Wesen und die Ursachen der von FRESENIUS als notwendig befundenen, an seinen stets zu hoch ausfallenden Bruttoresultaten anzubringenden Korrektion Aufklärung schaffen sollten. Nach FRESENIUS ist dieselbe nur abhängig von der Zeitdauer, während welcher ein rascher Luftstrom (ca. 6 Liter pro Stunde) durch die auf 150°—160° erhitzte Schwefelsäure streicht. Vorausgesetzt, dafs die von ihm zur Kondensation der SO_3-Dämpfe eingeschalteten Vorrichtungen ihren Zweck erfüllen, bleibt scheinbar tatsächlich nur mehr die eine auch von FRESENIUS in Betracht gezogene Möglichkeit, dafs der Luftstrom selbst noch kleinste Verunreinigungen organischer Natur enthält, die beim Passieren der erhitzten Schwefelsäure zur Entwickelung von Schwefeldioxyd, Kohlensäure, Kohlenoxyd u. s. w. Anlafs geben und so eine Gewichtszunahme des Absorptionssystems bedingen. Immerhin ist es auffallend, dafs FRESENIUS nur den Weg andeutet, der die Eliminierung von Fehlern dieser Herkunft gestatten würde, ohne ihn selbst zu betreten, denn die Einschaltung eines kleinen Verbrennungsöfchens mit den nötigen Vorrichtungen zur Beseitigung solch' kleiner Verunreinigungen bedeutet tatsächlich nur eine unwesentliche, bei den ohnedies ziemlich umfangreichen Vorbereitungen, die das Verfahren nach FRESENIUS erfordert, wenig ins Gewicht fallende Komplikation.

Nach einer kleinen Reihe von Versuchen, die im wesentlichen unter den von FRESENIUS gewählten Bedingungen ausgeführt wurden, bestätigen sich dessen Angaben im allgemeinen nicht. Aufser der Einschaltung eines in einem kleinen Verbrennungsöfchen liegenden, mit Kupferoxyd beschickten Porzellanröhre wurden an der FRESENIUSschen Anordnung prinzipielle Abänderungen nicht getroffen. Das Zersetzungkölbchen trug einen Glasverschlufs[1], in den neben dem Zu-

[1] Ich vermute, dafs eine der Ursachen der bei FRESENIUS Verfahren auftretenden hohen Resultate auch in der Einwirkung der heifsen H_2SO_4-Dämpfe auf

und Ableitungsrohr ein unten geschlossenes, fast bis zum Boden des Kölbchens reichendes, mit etwas Quecksilber beschicktes, zur Aufnahme des Thermometers bestimmtes Glasrohr eingeschmolzen war. Die Kondensations- und Absorptionsvorrichtungen waren dieselben, wie sie FRESENIUS empfiehlt, nur schaltete ich nach dem Vorschlage BRANDLS (Lieb. Ann. **213**, 2) noch eine U-Röhre mit Glaswolle ein (ohne indefs, wie er, das Rohr mit entwässertem Kupfersulfat und Chlorkalzium wegzulassen), ferner verwendete ich statt der feuchten Bimssteinstückchen mit Wasser benetzte Glasperlen, um nach Beendigung der Versuche auf etwa übergegangene Schwefelsäure prüfen zu können. 10 Liter gereinigte Luft, in zwei Stunden durch die auf 150—160° erhitzte Schwefelsäure geleitet, gaben an das Absorptionssystem als Mittel von vier Versuchen 3.5 mg ab. In dem mit feuchten Glasperlen beschickten U-Rohr konnten trotz der verbesserten Kondensationsvorrichtung geringe Schwefelsäuremengen nachgewiesen werden.

Da ich von der Fortsetzung dieser Versuche für mein unter wesentlich anderen Bedingungen arbeitendes Verfahren (Erhitzen der Schwefelsäure bis zum Siedepunkt, Anwendung eines verhältnismäfsig schwachen, erst am Schlusse nach dem Erkalten des Reaktionsgemisches in Tätigkeit tretenden Luftstromes) irgend welche Förderung nicht zu erwarten hatte, brach ich dieselben ab, um mich speziell dem hier interessierenden, konkreten Falle, bezw. der Frage zuzuwenden: Gibt ein gereinigter Luftstrom, nachdem er unter den im ersten Teile dieser Abhandlung näher bezeichneten Bedingungen reine Schwefelsäure passierte, wägbare Stoffe irgend welcher Natur an das Absorptionssystem ab und, falls dies tatsächlich zutreffen sollte, können dieselben in jedem einzelnen Falle direkt bestimmt werden oder lassen sich Fehler dieser Herkunft durch eine geeignete Modifikation des Verfahrens überhaupt eliminieren oder endlich, läfst sich zur Ermittelung der Gröfse derselben ein einfacher Ausdruck finden, der, etwa in Form eines Korrektionsfaktors, die Richtigstellung der Schlufsresultate gestattet? Das Ergebnis der zahlreichen, auf Beantwortung dieser Fragen abzielenden Versuche, zu deren Ausführung ich mich des S. 276—277 skizzierten Apparates[1] bediente, kann ich kurz in folgendem Bericht zusammenfassen:

---

den Verschlufs des Zersetzungskölbchens (bei FRESENIUS, wenigstens nach der Zeichnung Kork- oder Gummistopfen, im Text fehlt eine Angabe hierüber) zu suchen ist.

[1] Das Zersetzungskölbchen war für diesen Zweck etwas geräumiger gewählt und fafste in seinem kugelförmigen Teile 250 ccm.

100 ccm Schwefelsäure[1], im Zersetzungskölbchen zum lebhaften Kochen erhitzt und auf 100° abgekühlt, geben beim Hindurchleiten eines mäfsig raschen Luftstromes (2 l in 60 min.) an das Absorptionssystem 1.6—2.1 mg., im Mittel 1.8 mg. ab. Erhitzt man dieselbe Schwefelsäure unmittelbar anschliefsend nochmals zum Sieden und verfährt auch im übrigen genau in derselben Weise, wie beim vorhergehenden Versuch, so beträgt die Zunahme der Absorptionsgefäfse konstant weniger, 0.7—1.1 mg., im Mittel 0.8 mg. Wiederholt man den Versuch von nun ab unter den gleichen Bedingungen beliebig oft, so bleibt die Gewichtszunahme des Absorptionssystems stets unter 0.5 mg. und betrug bei meinen Versuchen im Mittel 0.3 mg. Dieses nicht gerade vorauszusehende Resultat[2] wird durch Weglassung eines zwecks weiterer Reinigung des Luftstroms eingeschalteten, mit Kupferoxyd gefüllten, in einem kleinen Verbrennungsofen erhitzten Porzellanrohrs nicht beeinflufst, woraus folgt, dafs Fresenius' Vermutung, die Ursache seiner hohen Resultate sei auf Verunreinigungen des Luftstroms zurückzuführen, unzutreffend ist. Was die Erklärung dieser eigentümlichen Erscheinung betrifft, so bleibt nach Berücksichtigung aller einschlägigen Verhältnisse und nach Ausschlufs aller sonst denkbaren Ursachen nur die eine Möglichkeit, dafs trotz gröfster Vorsicht immer noch kleine Mengen organischer Substanz, Staub u. s. w. im Zersetzungsgefäfs und in der Schwefelsäure vorhanden sein müssen, die beim Kochen der Säure oxydiert werden und die Bildung von SO_2, CO_2, CO u. s. w. veranlassen, die dann durch den Luftstrom dem Absorptionssystem

[1] Reinstes Handelsprodukt, aus dem durch Abdestillieren etwa $^1/_{20}$ seines Volumens und Erkaltenlassen des Rückstandes in einem gereinigten Luftstrom alle flüchtigen Verunreinigungen entfernt worden waren. Das hierzu benützte Destillierkölbchen war im wesentlichen dem Kölbchen K_1 (Fig. 4; S. 276) nachgebildet und fafste in seinem kugelförmigen Teile 250 ccm. Das Ableitungsrohr für die Dämpfe war seitlich am Halse angeblasen und mit der Vorlage fest verbunden. Der ganze Apparat war gleichfalls hängend angebracht und zwar so, dafs das ganze System an der Schüttelbewegung teilnahm.

[2] Wie ich hier berichtigend zu früheren Angaben bemerken mufs, entging mir diese Eigentümlichkeit bei blinden Versuchen mit dem Apparat Fig. 3. Ich stellte die Versuche damals in der Weise an, dafs ich Kölbchen K_1 des mit konzentrierter Schwefelsäure normal beschickten und gewogenen Apparates zum Kochen erhitzte und denselben nach dem Erkalten wog, hierauf den Versuch mit derselben Schwefelsäure wiederholte und u. s. f. Bei einer nachträglichen Revision der damaligen Wägeresultate fand ich allerdings, dafs beim ersten Erhitzen eine Gewichtsabnahme von 0.5 mg erfolgte, während der Apparat bei den folgenden Versuchen konstant blieb. Mangels anderer Anhaltspunkte betrachtete ich damals diese erste Gewichtsdifferenz als eine zufällige.

zugeführt werden. Der Umstand, dafs erst nach vorhergegangenem, zweimaligem Aufkochen konstant kleine, zu vernachlässigende Gewichtszunahmen auftreten, läfst darauf schliefsen, dafs es sich um durch Schwefelsäure nicht leicht oxydierbare Stoffe handelt. Verwendet man zu den erwähnten Versuchen statt 100 ccm nur 50 ccm H_2SO_4, so fallen die Fehler durchwegs geringer aus, wenn sie auch stets die Hälfte der normal auf 100 ccm treffenden nicht unwesentlich übersteigen. Es scheinen demnach die Gewichtszunahmen des Absorptionssystems auf zwei Komponenten zurückgeführt werden zu müssen, deren eine mit dem Volumen der Schwefelsäure in Beziehung steht. Die gemeinschaftliche Ursache beider liegt indefs offenbar, wie bereits bemerkt, in der Anwesenheit kleiner Mengen organischer Substanz, die praktisch kaum vollständig ausgeschlossen werden können. Der Weg zur Eliminierung des nachteiligen Einflusses derselben auf den Ausfall der Schlufsresultate ist ein einfacher und bereits durch das Ergebnis der angestellten Untersuchung vorgezeichnet. Es mufs eben der mit der Zersetzungssäure beschickte Apparat vor der eigentlichen Fluorbestimmung in denjenigen Zustand versetzt werden, der die Ausführung blinder Versuche ohne gleichzeitige wesentliche Gewichtszunahme des Absorptionssystems gestattet. Ich will denselben im folgenden der Kürze halber als „Normalzustand“ bezeichnen. Substanz und Zuschlag wird erst nach Eintritt desselben in unten genauer zu beschreibender Weise eingeführt. Es ist also dann die Anbringung irgend welcher Korrektion an den direkt erhaltenen Werten, wie sie nach Fresenius erforderlich, überflüssig und damit gleichzeitig ein prinzipieller Unterschied zu Gunsten des von mir eingeschlagenen Verfahrens festgestellt.

Ausführung der Fluorbestimmungen.

Vorbereitungen.

Apparat siehe Fig. 4 (S. 276). Inhalt der kugelförmigen Erweiterung des Kölbchens K_1 150 ccm, beschickt mit 50 ccm konzentrierter H_2SO_4. Bereit zu stellen: Substanz, ev. fein zerrieben, abgewogen in einem schälchenförmigen Glasgefäfs (Fig. 6, S. 277), dessen Weite so bemessen ist, dafs es durch den Hals des Kölbchens K_1 eingeführt werden kann. In der Mitte der Innenseite des Bodens ist ein in einen Ring endigender Glasstiel angeblasen. Die im Verhältnis zum Fluoridgehalt der Probe ungefähr 10 fache Menge frisch ausgeglühten, feinsten Quarzpulvers in einem verschlossenen Gläschen. Ferner ist dafür

Sorge zu tragen bezw. eine Gelegenheit vorzubereiten, um das Zersetzungskölbchen K_1 beim Einfüllen der Substanz unterstützen (verschiebbarer Stativring) und den Verschlufsstopfen desselben (mit damit verbundenem Kölbchen K_2) in geeigneter Weise ablegen zu können. Für alle Fälle empfiehlt es sich noch, unter dem Zersetzungskölbchen eine flache Porzellanschale aufzustellen. Wenn es auch bei meinen zahlreichen Versuchen nie vorkam, dafs das Zersetzungsgefäfs während des Kochens der Schwefelsäure defekt wurde und ein Platzen desselben bei dem ruhigen Verlauf des Siedeprozesses unter normalen Verhältnissen so gut wie ausgeschlossen erscheint, so darf die Möglichkeit einer solchen Katastrophe doch nicht ganz unberücksichtigt bleiben. Man versäume auch hier nicht, den Luftgasometer auf promptes Funktionieren zu prüfen und die Druckhöhe so reichlich zu bemessen, dafs ein Versagen des Luftstroms im Bedarfsfalle ausgeschlossen ist.[1]

Zur Herstellung des „Normalzustandes“ wird die Schwefelsäure im Kölbchen K_1 (bei abgestellter Luftzuleitung) unter fortwährendem Schütteln zunächst zum lebhaften Sieden erhitzt, so dafs im Verbindungsrohr (r_2) reichliche Kondensation von Schwefelsäure eintritt. Unter geeigneter Regulierung des Luftstroms läfst man sodann etwa 10 Minuten lang abkühlen, erhitzt hierauf ohne Rücksicht auf in den Kondensationsgefäfsen enthaltene SO_3-Nebel von neuem zum Kochen, läfst etwa auf 100° abkühlen und leitet in raschem Tempo ungefähr 2 l Luft durch das ganze System. Nun werden die Absorptionsgefäfse abgenommen und zur Wägung gebracht, während der übrige Teil des Apparats, das Kondensationskölbchen c verschlossen, unter Druck bleibt. Nach erfolgtem Wiederanschlufs der gewogenen Gefäfse (a_1, a_2, a_3, a_4) kann mit dem Einfüllen der Substanz begonnen werden. Zu diesem Zwecke wird das Zersetzungssystem ausgeschaltet, die Zuleitungsröhren für K_1 und s, sowie das Ableitungsrohr von K_2 verschlossen und der Stopfen von K_1 (mit K_2) entfernt und zunächst mittels eines weithalsigen Glastrichters das bereit gestellte Quarzpulver, dann mit Hilfe eines Hakens das oben erwähnte Glasschälchen (Fig. 6) mit der Substanz durch den Kölbchenhals eingeführt, letzteres freischwimmend auf der Oberfläche der Schwe-

[1] Auch in diesem Falle bleibt das Reinigungssystem unter dem vollen Wasserdruck des Volumeters, zur Regulierung des Luftstromes dient nur der dasselbe abschliefsende Glashahn. Das Steigrohr von s mufs so lang gewählt werden, dafs es mindestens eine Schwefelsäuresäule, die dem Maximaldruck des Luftgasometers entspricht, fafst.

felsäure abgesetzt[1], hierauf K_1 wieder verschlossen, gleichzeitig aber mit Hilfe des am Ende des Zuleitungsrohrs (r_1) angebrachten Spornes das die Substanz enthaltende Schälchen untergetaucht und der Verschlufs bei r_3 geöffnet[2]. Nach Herstellung der Verbindung K_2 *s*, sowie des Anschlusses an die Luftzuleitung wird der Stopfen des Zersetzungskölbchens festgebunden, womit die Vorbereitungen beendet sind.

Durchführung der Zersetzung.

Nachdem der Inhalt des Kölbchens K_1 durch lebhaftes Schütteln des Zersetzungsystems möglichst innig gemischt wurde, wird zunächst mit kleiner Flamme, dann bei allmählich gesteigerter Temperatur unter fortwährendem Schütteln des Apparats die Reaktion eingeleitet, was sich bald durch reichliche Schaumbildung in K_2 erkennen läfst. Nach ca. 15 Minuten entfernt man die Flamme und läfst die Schwefelsäure aus K_3 langsam in r_3 aufsteigen, bis das ganze Rohr mit derselben gefüllt ist, drückt sie aber in dem Moment, in dem sie nach K_1 überzufliefsen beginnt, unter Benutzung der Luftleitung wieder nach K_3 zurück[3]. Nach etwa 20 Minuten soll die Flammenhöhe des Brenners etwa 6—7 cm betragen, so zwar, dafs der oberste cm den Boden des Kölbchens bespült. Hierbei steigt die Temperatur des Reaktionsgemisches nicht über 290°. Nach nochmaliger Bespülung der Innenwand von r_3 wird das Erhitzen (ohne Steigerung der Temperatur) und Schütteln noch 30—40 Min. fortgesetzt und hierauf (also nach Verlauf etwa einer Stunde vom Beginn der Zersetzung ab), die Schwefelsäure rasch mit voller Flamme zum lebhaften Kochen erhitzt, so dafs in dem K_1 zugewandten Teile von r_2 reichliche Mengen von Schwefel-

[1] Während der zwischen diesen Operationen entstehenden Pausen wird die Öffnung von k_1 mit einem Uhrglas bedeckt gehalten, um das Eindringen kohlensäurehaltiger Luft zu verhindern.

[2] Auch bei der Analyse leicht zersetzbarer Fluoride, die mit H_2SO_4 sofort HFl entwickeln, ist dieses Verfahren einwandfrei, da zunächst durch das entwickelte SiF_4 nur Luft verdrängt wird. Selbstverständlich wird die Verbindung K_2 *s* immerhin tunlichst rasch herzustellen sein.

[3] Diese Operation hat den Zweck, die Innenwände des Rohres r_2 mit H_2SO_4 zu bespülen. Da auch ganz konzentrierte H_2SO_4 in der Nähe ihres Siedepunktes Wasser abgibt, das sich in r_2 kondensiert und zur Zersetzung von SiF_4 Veranlassung geben kann, soll durch die Gegenwart von konzentrierter H_2SO_4 die Bindung der übergehenden kleinen Wassermengen bezweckt und einer schädlichen Nebenreaktion vorgebeugt werden.

säure sich kondensieren.[1] Nach Entfernung der Flamme schaltet man die Luftleitung ein und reguliert dieselbe derart, daſs das Niveau in der pipettenförmigen Erweiterung von r_2 innerhalb 1—2 cm Höhe konstant bleibt. Nach vollständigem Verschwinden der Nebel in K_2 unterbricht man den Luftstrom, beginnt das Erhitzen von neuem, steigert aber die Temperatur rasch (in ca. 10 Minuten) bis zum Kochen (wobei man Sorge trägt, durch geeignete Schüttelbewegung die an den Wänden hängenden Schaumteilchen wegzuschwemmen) und verfährt im Anschluſs daran wie eben angegeben. Nach dem Verschwinden der Nebel und eingetretener Abkühlung auf ca. 80—100° leitet man 2 l Luft in raschem Strom durch den ganzen Apparat und bringt dann die Absorptionsapparate zur Wägung.

Die Herstellung des Normalzustandes nimmt einschlieſslich der zum Abkühlen auf Zimmertemperatur erforderlichen Zeit ca. $1^1/_2$ Stunde in Anspruch. Die eigentliche Zersetzung, die sich zeitlich nicht unmittelbar an die vorbereitende Behandlung anzuschlieſsen braucht[2], kann bei Anwendung von ca. 0.5 g Fluorid in ca. 3 Stunden zu Ende geführt werden, die zum Wägen der Absorptionsapparate beanspruchte Zeit nicht mit inbegriffen. Selbstverständlich kürzt sich das Verfahren bei der Untersuchung kleinerer Substanzproben entsprechend ab, indem z. B. bei der Zersetzung von nur 0.1 bis 0.2 g Fluorid oft schon nach dem ersten Aufkochen aller Schaum verschwunden und dann eine Wiederholung unnötig ist.

Bezüglich des Abwägens der Proben leichtzersetzbarer, die Glaswände bei der Berührung korrodierender Fluoride empfiehlt es sich, wie bereits früher bemerkt, den Boden des zur Aufnahme der Substanz bestimmten Gefäſses mit einer dünnen Schicht reinen, schwach ausgeglühten Bariumsulfatpulvers zu bedecken.

(Siehe Tabellen S. 286.)

Die Resultate liegen durchwegs unter den berechneten Werten, die Differenz beträgt bei Anwendung gröſserer Probemengen (0.5 g) im Maximum 0.2 °/₀ F, bei der Analyse kleinerer Quantitäten des

[1] In diesem Stadium des Versuches ist K_2 bereits dicht mit SO_3-Dämpfen gefüllt, s_1 dagegen zeigt nur geringe, c_1 fast gar keine Nebel. Der Schaum in K_1 ist zum gröſsten Teil verschwunden.

[2] Man kann z. B. ohne Nachteil den vormittags auf den Normalzustand gebrachten Apparat mehrere Stunden, am besten unter Druck, stehen lassen (Kondensations- und Absorptionssystem eingeschaltet) und nachmittags nach Wägung der Absorptionsgefäſse die Zersetzung durchführen.

Beleganalysen.

1. Kontrollsubstanz: Fluorcalcium:[1]

g CaF_2	Gefunden		Berechnet		Differenz	
	g SiF_4	g F	g SiF_4	g F	mg SiF_4	mg F
0.5022	0.3846	0.2436	0.3356	0.2443	−1.0	−0.7
0.5070	0.3874	0.2456	0.3388	0.2467	−1.4	−1.1
0.4985	0.3321	0.2418	0.3333	0.2426	−1.2	−0.8
0.2777	0.1850	0.1347	0.1856	0.1351	−0.6	−0.4
0.2052	0.1365	0.0994	0.1371	0.0998	−0.6	−0.4
0.1008	0.0671	0.0488	0.0674	0.0490	−0.3	−0.2

2. Kontrollsubstanz: Saures Fluorkalium, KF.HF:[1]

g KF.HF	Gefunden		Berechnet		Differenz	
	g SiF_4	g F	g SiF_4	g F	mg SiF_4	mg F
0.5113	0.3406	0.2479	0.3417	0.2487	−1.1	−0.8
0.1217	0.0808	0.0589	0.0813	0.0592	−0.5	−0.3

Probematerials (0.1—0.2 g) kann sich der Verlust auf 0.3 °/₀ steigern. Da alle im Sinne einer Erhöhung der SiF_4-Gewichte wirkenden Fehlerquellen (namentlich durch Herstellung des „Normalzustandes") ausgeschaltet wurden, kann die Gewichtszunahme des Absorptionssystems ohne weitere Korrektion als reines $SiFl_4$ in Rechnung gezogen werden. Die sich ergebenden Fehlbeträge entsprechen daher unmittelbar dem Substanzverlust, der mit der Anwendung der kontrollierten Methode verbunden ist. Welcher Art die Ursachen sind, die denselben bewirken, darüber lassen sich zunächst nur Vermutungen anstellen. Da das Absorptionssystem absolut sicher funktioniert und da ferner konzentrierte Schwefelsäure unter den gewählten Bedingungen keine nachweisbaren Mengen SiF_4 zurückhält, bleibt eigentlich nur mehr die Möglichkeit zu erwägen, daſs der Zersetzungsvorgang nicht glatt im bekannten Sinne verläuft, sondern auch bei Anwendung von Quarzpulver als Zuschlag von einem Substitutionsprozeſs begleitet wird, dem indes in diesem Falle eine so untergeordnete Nebenrolle zukommt, daſs er das Resultat nur mit einem geringen, die üblich erlaubte Fehlergrenze nicht oder kaum überschreitenden Betrage beeinfluſst.

[1] Siehe S. 264.

Schlussbemerkungen.

Wie schon eingangs erwähnt, handelte es sich bei den vorstehend mitgeteilten Untersuchungen lediglich um die Feststellung, ob der Fluorgehalt der Fluoride vermittels des WÖHLER-FRESENIUSschen Verfahrens quantitativ in Siliciumtetrafluorid übergeführt werden kann. Nach dem Ergebnis meiner zahlreichen Versuche ist diese Frage im bejahenden Sinne zu beantworten, ein Resultat, zu dem auch FRESENIUS bei seinen Untersuchungen kam. Allerdings sind die Voraussetzungen zu seiner Schlufsfolgerung nicht einwandfrei. Schon die kritische Analyse der Originalangaben FRESENIUS, dann insbesondere das Ergebnis der experimentellen Prüfung einiger wesentlicher Einzelnheiten seines Verfahrens sprechen dafür, dafs die Resultate, die die 3 von ihm angeführten Analysen ergaben, ihre verhältnismäfsig befriedigende Übereinstimmung mit den theoretischen Werten wenigstens zum Teil der Kompensation gewisser Zufälligkeiten verdanken, die hauptsächlich mit der Verwendung eines unvollkommenen Apparates und der nicht erschöpften Kenntnis der sonst möglichen Fehlerquellen zusammenhängen. Was die BRANDLsche Modifikation[1] des FRESENIUSschen Verfahrens betrifft, so ist dieselbe wenigstens bezüglich der einzigen prinzipiellen Änderung[2] fehlerhaft,[3] die Resultate sind daher, wenn auch mit den theoretischen Werten stimmend, unrichtig.

Die nächstliegende Frage nach der Art, in der das entwickelte Siliciumtetrafluorid oder dessen Reaktionsprodukte am geeignetsten

[1] *Lieb. Ann.* **213** (1882), 2.

[2] Eliminierung des H_2SO_4-U-Rohres *l*, siehe FRESENIUS, *Zeitschr. analyt. Chem.* **5**, 194; Tab. II, Fig. 1.

[3] Das mit konzentrierter H_2SO_4 beschickte Kölbchen a_4 (siehe S. 277), entsprechend dem U-Rohr *l* bei FRESENIUS, nahm bei meinen Versuchen bei mäfsig raschem Durchleiten von 2 l Luft stets 1—1.5 mg Wasser, das von dem Rohr a_3 nicht vollständig zurückgehalten wird, auf. Da BRANDL ein viel gröfseres Luftquantum in viel rascherem Strom anwendet, dürften die durch Weglassen des erwähnten U-Rohres entstehenden Verluste den Betrag von 2 mg sicher übersteigen. Da er ferner die zur Zersetzung des fluorhaltigen Materials benutzte Schwefelsäure aus einer Platinretorte destillierte, die dem Destillat beigemengte SO_2 (siehe S. 265) also gemeinschaftlich mit den bereits von FRESENIUS berücksichtigten Beimengungen an der Gewichtszunahme der Absorptionsgefäfse teilnimmt, so ist die Möglichkeit vorauszusehen, dafs durch dieses Plus der mit dem Weglassen des U-Rohres *l* verbundene verhältnismäfsig beträchtliche Verlust kompensiert wird.

zur Wägung bezw. Messung gebracht werden, habe ich unerörtert gelassen, da für mich kein Bedürfnis vorlag, hierüber besondere Untersuchungen anzustellen. Das von Fresenius benützte und auch von mir angewandte Verfahren erwies sich als vollkommen zuverlässig und zweifellos wird es bezüglich der Vollständigkeit der Absorption von keiner der übrigen in Vorschlag gebrachten Methoden übertroffen. Dagegen lassen die letzteren den gemeinschaftlichen Nachteil voraussehen, dafs alle mit den vermehrten Operationen unvermeidlich verbundenen Fehler das Schlufsresultat ungünstig beeinflussen, und es ist demnach lediglich eine Frage der praktischen Erwägung, ob besonders gelagerten Verhältnissen auf Kosten der Genauigkeit und Zuverlässigkeit eine Konzession zu machen sei. Immerhin wäre eine sorgfältige vergleichende Untersuchung in dieser Richtung verdienstvoll, da sie neben den Anhaltspunkten für die gegenseitige Bewertung der in Betracht zu ziehenden Methoden aller Voraussicht nach auch interessante Nebenresultate zutage fördern würde. Die direkte Absorption des SiF_4 nach Fresenius hat allerdings zur Voraussetzung, dafs alle von mir im Laufe des vorstehenden Referates festgestellten Bedingungen, insbesondere die Herstellung des „Normalzustandes" genau eingehalten werden. Die Erfüllung dieser letzteren Bedingung schliefst einen der wesentlichsten Vorteile meines Verfahrens gegenüber dem von Fresenius angewandten ein, die vollständige Unabhängigkeit von irgend welchen aufserhalb der eigentlichen Zersetzungsreaktion liegenden Einflüssen.

Enthält das fluorhaltige Material Karbonate, welcher Fall namentlich bei der Analyse der Asche tierischer und vegetabilischer Stoffe zu berücksichtigen ist, so liefert das bearbeitete Verfahren die Summe des Fluors und der Kohlensäure und es war wohl das Bedürfnis nach einer direkten Bestimmungsmethode des Fluors neben Kohlensäure, das zur Ausarbeitung teils titrimetrischer, teils gasometrischer Methoden behufs Ermittlung des entwickelten Siliciumtetrafluorids führte. Übrigens beabsichtige ich, bei einer nächsten Gelegenheit auf diesen Fall zurückzukommen und einen kleinen Apparat in Vorschlag zu bringen, der die Ausführung von Kohlensäurebestimmungen neben Fluor in bequemer und rascher Weise gestattet, so dafs sich der Fluorgehalt eines Fluorid-Karbonat-Gemisches auf einfache Weise durch Subtraktion ermitteln läfst.

Bekanntlich hat Fresenius seine Methode ausdrücklich auch zur Analyse fluorhaltiger Silikate empfohlen, erfahrene Analytiker,

in neuerer Zeit erst HILLEBRAND[1], sprechen sich indes dafür aus, dafs Fluorbestimmungen in Silikaten nur nach ROSE ausgeführt werden können.[2] Die Begründung für diese bisher nur auf empirischem Wege als notwendig erkannte Einschränkung der Anwendbarkeit des WÖHLER-FRESENIUSschen Verfahrens ergibt sich aus dem im 1. Teil des Anhangs zu dieser Abhandlung mitgeteilten Bericht über eine Reihe von Untersuchungen, die die Einwirkung des Fluorwasserstoffs auf verschiedene Formen der Kieselsäure betreffen und die im wesentlichen zur Konstatierung einer bisher vollständig ignorierten, partiellen Substitutionsmöglichkeit führten.

Ich mufs gestehen, dafs der von mir für den allgemeinen Fall empfohlene Apparat (Figur 4 u. 5) der primitiven Anordnung FRESENIUS gegenüber wesentlich komplizierter erscheint, auch ist es mir trotz vieler Bemühungen nicht gelungen, eine Vermehrung der Manipulationen zu umgehen. Alle von mir vorgenommenen, die Einfachheit der Apparatur und des Verfahrens einschränkenden Änderungen sind in der Verschärfung der Arbeitsbedingungen begründet, wie sie sich im Laufe der Untersuchungen ergab und der notwendigerweise Rechnung getragen werden mufste. Andererseits möchte ich diese Nachteile durch die erfolgreiche Ausarbeitung der ursprünglichen WÖHLERschen Methode als hinreichend kompensiert betrachten, denn da es sich in der Regel nicht um die Analyse reiner Fluoride, sondern in der weitaus überwiegenden Zahl der Fälle um die Bestimmung kleiner Beimengungen solcher zu anderen Materialien

[1] CLARKE und HILLEBRAND, Praktische Anleitung zur Analyse der Silikatgesteine, S. 74.

[2] Ergänzend mufs hier noch beigefügt werden, dafs nicht nur konstitutionell an Silicium gebundenes Fluor, wie es in Silikaten aufzufassen ist (siehe S. 297 bis 299), die Anwendung des WÖHLER-FRESENIUSschen Vorfahrens illusorisch macht, auch mechanische Gemenge von Fluoriden mit amorphen Modifikationen der Kieselsäure (Opal, Achat, Kieselguhr u. s. w.) können nur nach BERZELIUS-ROSE analysiert werden und nach einigen von mir gemachten Beobachtungen empfiehlt sich die Anwendung dieses letzteren Verfahrens auch für die Untersuchung von Gemengen von Silikaten, besonders leicht zersetzbarer, und Fluoriden. Nur nebenbei will ich hier noch bemerken, dafs das nach BERZELIUS-ROSE schliefslich zur Wägung kommende Calciumfluorid in der Regel nicht ohneweiters als solches in Rechnung gezogen werden darf, da sein Gewicht häufig zu hoch ausfällt, herrührend von Verunreinigungen, wie Phosphorsäure, Kieselsäure u. s. w. Man sollte das Rohfluorcalcium daher stets in Sulfat verwandeln oder darin eine Fluorbestimmung nach WÖHLER-FRESENIUS ausführen.

handelt, die Seite 260—274 beschriebene Restmethode also vorherrschend zur Anwendung kommen kann, bietet in Zukunft eine derartige Fluorbestimmung im allgemeinen keine viel gröfseren Schwierigkeiten, als eine Kohlensäurebestimmung nach WILL-FRESENIUS.

Es sei mir gestattet, meinem verehrten Chef, Herrn Prof. MUTHMANN, für das meiner Arbeit stets entgegengebrachte wohlwollende Interesse, sowie für die mir von seiner Seite zuteil gewordene vielseitige Unterstützung auch an dieser Stelle meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

Anhang.

I. Über die Einwirkung des Fluorwasserstoffs auf Quarz und amorphe Kieselsäure.

Wie in vorstehender Abhandlung bereits (Seite 271) flüchtig angedeutet, führt der Ersatz des von WÖHLER und FRESENIUS für die Ausführung der Fluorbestimmungen vorgeschlagenen Quarzpulvers durch amorphe, gefällte Kieselsäure zu einem überraschenden Ergebnis, das umsoweniger zu erwarten war, als es in auffallendem Gegensatze zu den (S. 259) erwähnten Beobachtungen MACKINTOSHS und anderen Erfahrungen steht. Zur Illustrierung dieser qualitativ wie quantitativ gleich interessanten Beziehungen gebe ich im folgenden zunächst eine Übersicht derjenigen Versuche, die zur Aufdeckung dieser eigenartigen Differenzierung führten und gleichzeitig die Aufnahme derselben unter das anorganisch-analytische Tatsachenmaterial begründen. Bei der Ausführung sämtlicher Versuche bediente ich mich des S. 261 skizzierten Apparates unter Einhaltung des S. 260—270 näher beschriebenen Verfahrens.

I. a) 0.1031 g CaF_2 + 2 g SiO_2 (gefällt) lieferten 4.0 mg SiF_4 gegen 68.9 mg
Differenz: —64.9 mg.

b) 0.1092 g CaF_2 + 2 g SiO_2 (gefällt) lieferten 6.0 mg SiF_4 gegen 72.9 mg
Differenz: —66.9 mg.

II. a) 0.1132 g CaF_2 + 2 g Natronglaspulver liefert. 67.2 mg SiF_4 gegen 75.7 mg
Differenz: −8.5 mg.
b) 0.1062 g CaF_2 + 2 g Natronglaspulver liefert. 65.3 mg SiF_4 gegen 71.0 mg
Differenz: −5.7 mg.

III. a) 0.1067 g CaF_2 + 2 g Quarzpulver käuflich[1] lief. 68.9 mg SiF_4 gegen 71.3 mg
Differenz: −2.4 mg.
b) 0.1100 g CaF_2 + 2 g Quarzpulver käuflich[1] lief. 71.0 mg SiF_4 gegen 73.5 mg
Differenz: −2.5 mg.

Das 3. Versuchspaar findet seine Ergänzung in der S. 273 mitgeteilten Serie der unter Verwendung von Bergkristallpulver ausgeführten Beleganalysen.

Neben dem vom rein analytischen Standpunkt aus wichtigen Ergebnis, das bereits in der vorhergehend mitgeteilten Untersuchung verwertet ist, interessiert zunächst die Frage, wie diese absolut nicht vorauszusehende Erscheinung mit den widersprechenden sonstigen Erfahrungen[2] in Einklang zu bringen sei. Einer Erörterung dieser Frage möchte ich noch den Hinweis auf eine kleine Beobachtung vorausschicken, die das anscheinend Gegensätzliche der vorliegenden Tatsachen in einer anderen Form demonstriert. Ich habe nach jedem Versuche das gereinigte und getrocknete Zersetzungskölbchen gewogen, um die Gewichtsabnahme festzustellen und Anhaltspunkte über die Dauerhaftigkeit des Kölbchens zu gewinnen. Dabei zeigte sich, dafs bei der Anwendung von Quarz als Zuschlag (bei zirka 0.1 g $CaFl_2$) je eine Verringerung des Gewichtes um **30—45** mg, bei amorpher, gefällter Kieselsäure dagegen unter sonst gleichen Bedingungen eine solche von nur **0.5—1.5** mg eintrat. Die Gewichtsabnahme des Zersetzungsgefäfses bildet somit ein rohes Mafs für die geringe Neigung des Fluorwasserstoffs, mit Quarz zu reagieren, da ersterer augenscheinlich vorzieht, die zur Bildung von $SiFl_4$ notwendige Kieselsäure zum Teil dem Glase zu entziehen, als dem in reichlichem Überschufs und in feinster Verteilung beigegebenem Quarze.

[1] mit HCl ausgekocht, gewaschen und geglüht.

[2] Abgesehen von den bereits auf S. 259 berührten, für die geringe Widerstandsfähigkeit von amorpher Kieselsäure gegen Fluorwasserstoff sprechenden Beispielen, weise ich hier noch auf einen weiteren, in der Silikatanalyse auftretenden Fall hin. Während Quarzpulver im Brunnerschen Bleitopf in der Fluorwasserstoffatmosphäre nur langsam verschwindet, ist es sehr leicht, gröfsere Mengen von quantitativ in der üblichen Weise von den Basen getrennter und geglühter, amorpher Kieselsäure zu verflüchtigen, falls es sich darum handelt, dieselbe auf Reinheit zu prüfen, bezw. die Verunreinigungen zu bestimmen.

Und trotzdem treten gerade bei Anwendung von gefällter Kieselsäure die abnormen Fehlbeträge an SiF_4 auf.

Zur Lösung dieser Widersprüche halten wir uns zunächst an den einzigen prinzipiellen Unterschied, den die beiden in Betracht kommenden Fälle aufweisen. Bei MACKINTOSHS Versuch, bei der Darstellung von SiF_4 und bei der Verflüchtigung quantitativ abgeschiedener SiO_2 im BRUNNERschen Bleitopf ist der Fluorwasserstoff, bei meinen Versuchen dagegen die Kieselsäure im Überschufs. Während nun im ersteren Falle, wie nicht anders zu erwarten ist, die Reaktion zwischen Flufssäure und Kieselsäure glatt zu gasförmigem $SiFl_4$ führt, sprechen die von mir mitgeteilten Beobachtungen dafür, dafs im zweiten Falle eine partielle Fluorierung der Kieselsäure erfolgt und ein nichtflüchtiges Substitutionsprodukt etwa von der Zusammensetzung $SiOFl_2$ resultiert.[1] Ist diese Vermutung richtig, so müssen sich die entwickelten SiF_4-Mengen im Verhältnis der Abnahme des Zuschlages an amorpher Kieselsäure, bezw. der Anreicherung des Fluorwasserstoffs erhöhen. Wie folgende Versuche, von denen Nr. III der S. 290 bis 291 aufgeführten Reihe entnommen ist, zeigen, ist dies tatsächlich der Fall:

I. 0.1001 g CaF_2 + 0.75 g SiO_2 (gefällt) lieferten 44.5 mg SiF_4 gegen 66.9 mg
Differenz: −22.4 mg.

II. 0.1064 g CaF_2 + 1 g SiO_2 (gefällt) lieferten 34.9 mg SiF_4 gegen 71.1 mg
Differenz: −36.2 mg.

III. 0.1031 g CaF_2 + 2 g SiO_2 (gefällt) lieferten 4.0 mg SiF_4 gegen 68.9 mg
Differenz: −64.9 mg.

Als bemerkenswert erwähne ich hier noch, dafs im Gegensatz zu den Fluorbestimmungen unter Anwendung von Bergkristallpulver, bei denen nach 1—2 maligem Aufkochen, bezw. nach dem Verschwin-

[1] Nach LANDOLT (SCHIFF: „Über einige Siliciumverbindungen", *Lieb. Ann.*, Suppl. IV., 27; 1865) besteht das weifse, durch langsame Zersetzung des Fluorsiliciums mit atmosphärischer Feuchtigkeit entstehende Produkt nicht, wie früher angenommen wurde, aus reinem Kieselsäurehydrat, sondern zeigt auch nach dem vollständigen Auswaschen mit Wasser einen beträchtlichen Fluorgehalt, der nach dem Trocknen der Substanz (bei 130°) 12 %, nach dem Glühen auf dem Gebläse noch 3.06 % beträgt. SCHIFF betrachtet das primäre Produkt als „Monohydrodisiliciummonofluorür" $Si_2HO_4Fl\left({}^{O}_{Fl}{>}Si-O-Si{<}^{O}_{OH}\right)$, demnach ein Fluorhydrin der Kieselsäure. Vermutlich handelt es sich aber auch hier um einen Ersatz des Sauerstoffs durch Fluor.

den des Schaumes bereits Gewichtskonstanz eintrat, bei den Versuchen mit gefällter Kieselsäure überhaupt keine oder nur ganz unbedeutende Schaumbildung auftritt und bei Wiederholung des Aufkochens immer wieder kleine, wenn auch allmählich abnehmende Mengen von SiF_4 entwickelt werden:

I. 0.2056 g $CaFl_2$ + 1.5 g SiO_2 (gefällt) lieferten nach der 1. Wägung 80 mg $SiFl_4$, bei Fortsetzung des Versuches je 2.5, 1.3, 1.2, 0.8 mg.

II. 0.1060 g $CaFl_2$ + 1 g SiO_2 (gefällt) lieferten nach der 1. Wägung 32.7 mg $SiFl_4$, dann je 2.2, 2.0, 1.6, 0.5 mg.

Versuche zur Isolierung, bezw. Darstellung des nichtflüchtigen, fluorhaltigen Substitutionsproduktes der Kieselsäure.

Die Verarbeitung des bei den Fluorbestimmungen unter Anwendung gefällter Kieselsäure resultierenden Reaktionsgemisches, das neben dem vermuteten Körper noch Calciumsulfat, überschüfsige Kieselsäure und konzentrierte Schwefelsäure enthält, bietet wenig Aussicht zum genannten Ziele zu kommen. Da mit Rücksicht auf die voraussichtlichen Eigenschaften der zu isolierenden Verbindung, die offenbar den Charakter eines Säurehalogenids besitzt, ein Verdünnen mit Wasser ausgeschlossen war, und auch nach Entfernung der Hauptmenge der konzentrierten Schwefelsäure ein schwierig zu behandelndes, schwefelsäurefeuchtes Gemisch zurückbleibt, gab ich diesen Weg auf und versuchte zunächst die Einwirkung kleiner Fluorwasserstoffmengen auf gefällte Kieselsäure zu studieren. Ein Brunnerscher Bleitopf, dessen Boden mit konzentrierter Schwefelsäure bedeckt war, wurde mit einer Platinschale + 0.2110 g gefällter, ausgeglühter Kieselsäure beschickt, über derselben eine solche mit festem, getrocknetem $NH_4Fl.HFl$ angebracht, letzteres mit einigen Tropfen konzentrierter H_2SO_4 versetzt, der Topf hierauf verschlossen und auf dem Wasserbade gelinde erwärmt. Anfangs trat eine kleine Zunahme ein (nach 30 Min. 2.2 mg, nach weiteren 30 Min. 2 mg), darauf aber eine stetige Abnahme (nach 10 Min. 4.2 mg, nach weiteren 120 Min. 5 mg). Offenbar wurde anfangs, entsprechend der Gewichtsvermehrung eine kleine Menge Sauerstoff durch Fluor ersetzt, später aber verlief die Reaktion, wie die Gewichtsabnahme erkennen läfst, normal. Augenscheinlich gelingt es nicht auf diesem nächstliegenden Wege, gröfsere Mengen des gesuchten Körpers zu gewinnen.

Bei einer zweiten Versuchsanordnung ging ich von der bekannten Tatsache aus, dafs Fluorammonium bei der Berührung mit Kieselsäure, Glas oder anderen Silikaten diese ätzt. In einem kleinen Platinkessel von 7.5 cm Durchmesser wurde ausgeglühte, gefällte Kieselsäure (1.79 g) mit über Schwefelsäure vollständig getrocknetem saurem Fluorammonium (1.76 g eines 63.98 % F (gegen 66.66 % theor.) enthaltenden Präparates), entsprechend der Reaktionsgleichung: $SiO_2 + (NH_4)Fl.HF = SiOF_2 + H_2O + NH_3$ gemischt und mit einem Pistill aus hartem Holze durchgerieben, wobei sogleich sehr deutlicher Ammoniakgeruch auftrat. Das Verreiben des Gemisches wurde täglich 2mal je 5 Minuten lang vorgenommen und so lange fortgesetzt, bis keine NH_3-Entwickelung mehr zu bemerken war, was nach Verlauf von etwa 3 Wochen eintrat. Das Gemisch wurde während dieser Zeit unter einer Glasglocke über konzentrierter Schwefelsäure aufbewahrt, wodurch eine Nebenreaktion, von hygroskopischer oder bei dem Substitutionsprozess gebildeter Feuchtigkeit herrührend, verhindert und die Absorption des entwickelten Ammoniaks bewirkt werden sollte. Da bei diesem Versuch nie Fluorsilicium auftrat, mufste der ganze Fluorgehalt des Fluorammoniums im Reaktionsprodukte enthalten sein. Mit letzterem stellte ich folgende Versuche an:

1. Eine kleine Menge desselben wurde mit Wasser gelinde erwärmt, der Rückstand filtriert, das Filtrat mit KCl gefällt und eine titrimetrische Bestimmung des gebildeten K_2SiF_6 nach Stolba ausgeführt. Die erhaltenen Zahlen stimmten gut auf einen Körper $SiOF_2$, der sich mit Wasser in folgenderweise zersetzen müfste: $3SiOF_2 + 5H_2O = 2Si(OH)_4 + H_2SiF_6$. Da aber die nachträglich vorgenommenen, genaueren Untersuchungen des Präparates noch die Gegenwart nicht unbeträchlicher Mengen von Ammoniak ergab, ist diesem Resultate keine wesentliche Bedeutung beizulegen. Über die Form, in der der Ammoniakgehalt in dem Reaktionsprodukt enthalten sein könnte, kommen hauptsächlich 2 Möglichkeiten in Betracht. Da die Wahrscheinlichkeit eine grofse ist, dafs die Kieselsäure zunächst mit der nicht durch NH_3 gesättigten, im $NH_4F.HF$ enthaltenen Hälfte des Fluorwasserstoffs reagiert[1], der von NH_3-Entwickelung begleitete Substitutionsvorgang sich demnach in 2 Phasen abspielen müfste,

[1] Weshalb auch von vornherein saures Fluorammon statt normalem zur Verwendung kam.

I. $2(NH_4)F.HF + SiO_2 = SiOF_2 + 2(NH_4)F + H_2O$.
II. $2(NH_4)F + SiO_2 = SiOF_2 + 2NH_3 + H_2O$.

deren zweite voraussichtlich im Vergleich zur ersten weniger vollständig verlaufen wird, so steht der Annahme, dafs das im fraglichen Reaktionsgemisch enthaltene Ammoniak als NH_4F vorhanden sei, nichts im Wege. Eine zweite Möglichkeit, deren Erwägung geboten erscheint und die eine sekundäre Reaktion zwischen bereits gebildetem $SiOF_2$ und $NH_4F.HF$ zur Voraussetzung hätte, würde die Annahme der Bildung von Kieselfluorammon nahe legen: $SiOF_2 + 2NH_4F.HF = (NH_4)_2SiF_6 + H_2O$.[1]

2. 0.5330 g des durch Zusammenreiben von amorpher Kieselsäure mit saurem Fluorammonium erhaltenen Reaktionsprodukts wurden mit Wasser digeriert und nach Berzelius-Rose Kieselsäure und Fluor abgeschieden und bestimmt. Es wurden erhalten 0.2905 g SiO_2 (= 0.1366 g Si) und 0.3715 g CaF_2 (= 0.1809 g F), letzteres enthielt noch eine kleine Menge SiO_2, da es beim Behandeln mit konzentrierter H_2SO_4 etwas SiF_4 entwickelte. In weiteren 0.2907 g wurde eine Ammoniakbestimmung ausgeführt und 0.0340 g NH_3 erhalten.

0.5330 g Reaktionsgemisch enthalten demnach

0.1366 g Si
0.1809 „ F
0.0659 „ NH_4 } 0.3834 g, der Rest = 0.1496 g mufs als Sauerstoff angenommen werden.

Wenn ich an der bereits oben gemachten Annahme festhalte, dafs der vorhandene Ammoniakgehalt in der Form von NH_4Fl vorliege (0.0659 g NH_4 = 0.1355 g NH_4F), so betrüge der ammoniakfreie Rest 0.3975 g mit einem Fluorgehalt von 0.1809 — 0.0696 (= 0.1355 — 0.0659) = 0.1113 g, entsprechend 0.2413 g einer vermuteten Verbindung

[1] Eine dritte Möglichkeit liefse die Bildung fluorsubstituierter Kieselsäuren bezw. der Ammonsalze derselben voraussehen: $SiOFl_2 + 2NH_4Fl.HFl = (NH_4)_2SiOFl_4 + 2HFl$ und $SiO_2 + 2NH_4Fl.HFl = (NH_4)_2SiO_2Fl_2 + 2HFl$ bezw. $SiOFl_2 + 2(NH_4)Fl = (NH_4)_2SiOFl_4$ und $SiO_2 + 2(NH_4)Fl = (NH_4)_2SiO_2Fl_2$. Letztere Reaktion könnte aber auch im Sinne der Ammoniakentbindung verlaufen: $SiO_2 + 2(NH_4)F = SiOF_2 + 2NH_3 + H_2O$. Bei unseren vorläufig noch sehr dürftigen Kenntnissen über die Fluorsubstitutionsprodukte der Kieselsäure wäre es verfrüht, derartig konstituierte Körper ernstlich in den Kreis dieser Betrachtungen zu ziehen, wenn auch durch die oben mitgeteilten Beobachtungen die Möglichkeit ihrer Existenz an Wahrscheinlichkeit gewinnt.

Bei einer zweiten Versuchsanordnung ging ich von der bekannten Tatsache aus, dafs Fluorammonium bei der Berührung mit Kieselsäure, Glas oder anderen Silikaten diese ätzt. In einem kleinen Platinkessel von 7.5 cm Durchmesser wurde ausgeglühte, gefällte Kieselsäure (1.79 g) mit über Schwefelsäure vollständig getrocknetem saurem Fluorammonium (1.76 g eines 63.98 % F (gegen 66.66 % theor.) enthaltenden Präparates), entsprechend der Reaktionsgleichung: $SiO_2 + (NH_4)Fl.HF = SiOF_2 + H_2O + NH_3$ gemischt und mit einem Pistill aus hartem Holze durchgerieben, wobei sogleich sehr deutlicher Ammoniakgeruch auftrat. Das Verreiben des Gemisches wurde täglich 2mal je 5 Minuten lang vorgenommen und so lange fortgesetzt, bis keine NH_3-Entwickelung mehr zu bemerken war, was nach Verlauf von etwa 3 Wochen eintrat. Das Gemisch wurde während dieser Zeit unter einer Glasglocke über konzentrierter Schwefelsäure aufbewahrt, wodurch eine Nebenreaktion, von hygroskopischer oder bei dem Substitutionsprozess gebildeter Feuchtigkeit herrührend, verhindert und die Absorption des entwickelten Ammoniaks bewirkt werden sollte. Da bei diesem Versuch nie Fluorsilicium auftrat, mufste der ganze Fluorgehalt des Fluorammoniums im Reaktionsprodukte enthalten sein. Mit letzterem stellte ich folgende Versuche an:

1. Eine kleine Menge desselben wurde mit Wasser gelinde erwärmt, der Rückstand filtriert, das Filtrat mit KCl gefällt und eine titrimetrische Bestimmung des gebildeten K_2SiF_6 nach Stolba ausgeführt. Die erhaltenen Zahlen stimmten gut auf einen Körper $SiOF_2$, der sich mit Wasser in folgenderweise zersetzen müfste: $3SiOF_2 + 5H_2O = 2Si(OH)_4 + H_2SiF_6$. Da aber die nachträglich vorgenommenen, genaueren Untersuchungen des Präparates noch die Gegenwart nicht unbeträchlicher Mengen von Ammoniak ergab, ist diesem Resultate keine wesentliche Bedeutung beizulegen. Über die Form, in der der Ammoniakgehalt in dem Reaktionsprodukt enthalten sein könnte, kommen hauptsächlich 2 Möglichkeiten in Betracht. Da die Wahrscheinlichkeit eine grofse ist, dafs die Kieselsäure zunächst mit der nicht durch NH_3 gesättigten, im $NH_4F.HF$ enthaltenen Hälfte des Fluorwasserstoffs reagiert[1], der von NH_3-Entwickelung begleitete Substitutionsvorgang sich demnach in 2 Phasen abspielen müfste,

[1] Weshalb auch von vornherein saures Fluorammon statt normalem zur Verwendung kam.

$$\text{I. } 2(NH_4)F.HF + SiO_2 = SiOF_2 + 2(NH_4)F + H_2O.$$
$$\text{II. } 2(NH_4)F + SiO_2 = SiOF_2 + 2NH_3 + H_2O.$$

deren zweite voraussichtlich im Vergleich zur ersten weniger vollständig verlaufen wird, so steht der Annahme, dafs das im fraglichen Reaktionsgemisch enthaltene Ammoniak als NH_4F vorhanden sei, nichts im Wege. Eine zweite Möglichkeit, deren Erwägung geboten erscheint und die eine sekundäre Reaktion zwischen bereits gebildetem $SiOF_2$ und $NH_4F.HF$ zur Voraussetzung hätte, würde die Annahme der Bildung von Kieselfluorammon nahe legen: $SiOF_2 + 2NH_4F.HF = (NH_4)_2SiF_6 + H_2O$.[1]

2. 0.5330 g des durch Zusammenreiben von amorpher Kieselsäure mit saurem Fluorammonium erhaltenen Reaktionsprodukts wurden mit Wasser digeriert und nach Berzelius-Rose Kieselsäure und Fluor abgeschieden und bestimmt. Es wurden erhalten 0.2905 g SiO_2 (= 0.1366 g Si) und 0.3715 g CaF_2 (= 0.1809 g F), letzteres enthielt noch eine kleine Menge SiO_2, da es beim Behandeln mit konzentrierter H_2SO_4 etwas SiF_4 entwickelte. In weiteren 0.2907 g wurde eine Ammoniakbestimmung ausgeführt und 0.0340 g NH_3 erhalten.

0.5330 g Reaktionsgemisch enthalten demnach

0.1366 g Si
0.1809 „ F
0.0659 „ NH_4
} 0.3834 g, der Rest = 0.1496 g mufs als Sauerstoff angenommen werden.

Wenn ich an der bereits oben gemachten Annahme festhalte, dafs der vorhandene Ammoniakgehalt in der Form von NH_4Fl vorliege (0.0659 g NH_4 = 0.1355 g NH_4F), so betrüge der ammoniakfreie Rest 0.3975 g mit einem Fluorgehalt von 0.1809 — 0.0696 (= 0.1355 — 0.0659) = 0.1113 g, entsprechend 0.2413 g einer vermuteten Verbindung

[1] Eine dritte Möglichkeit liefse die Bildung fluorsubstituierter Kieselsäuren bezw. der Ammonsalze derselben voraussehen: $SiOFl_2 + 2NH_4Fl.HFl = (NH_4)_2SiOFl_4 + 2HFl$ und $SiO_2 + 2NH_4Fl.HFl = (NH_4)_2SiO_2Fl_2 + 2HFl$ bezw. $SiOFl_2 + 2(NH_4)Fl = (NH_4)_2SiOFl_4$ und $SiO_2 + 2(NH_4)Fl = (NH_4)_2SiO_2Fl_2$. Letztere Reaktion könnte aber auch im Sinne der Ammoniakentbindung verlaufen: $SiO_2 + 2(NH_4)F = SiOF_2 + 2NH_3 + H_2O$. Bei unseren vorläufig noch sehr dürftigen Kenntnissen über die Fluorsubstitutionsprodukte der Kieselsäure wäre es verfrüht, derartig konstituierte Körper ernstlich in den Kreis dieser Betrachtungen zu ziehen, wenn auch durch die oben mitgeteilten Beobachtungen die Möglichkeit ihrer Existenz an Wahrscheinlichkeit gewinnt.

Bei einer zweiten Versuchsanordnung ging ich von der bekannten Tatsache aus, dafs Fluorammonium bei der Berührung mit Kieselsäure, Glas oder anderen Silikaten diese ätzt. In einem kleinen Platinkessel von 7.5 cm Durchmesser wurde ausgeglühte, gefällte Kieselsäure (1.79 g) mit über Schwefelsäure vollständig getrocknetem saurem Fluorammonium (1.76 g eines 63.98 % F (gegen 66.66 % theor.) enthaltenden Präparates), entsprechend der Reaktionsgleichung: $SiO_2 + (NH_4)Fl.HF = SiOF_2 + H_2O + NH_3$ gemischt und mit einem Pistill aus hartem Holze durchgerieben, wobei sogleich sehr deutlicher Ammoniakgeruch auftrat. Das Verreiben des Gemisches wurde täglich 2mal je 5 Minuten lang vorgenommen und so lange fortgesetzt, bis keine NH_3-Entwickelung mehr zu bemerken war, was nach Verlauf von etwa 3 Wochen eintrat. Das Gemisch wurde während dieser Zeit unter einer Glasglocke über konzentrierter Schwefelsäure aufbewahrt, wodurch eine Nebenreaktion, von hygroskopischer oder bei dem Substitutionsprozess gebildeter Feuchtigkeit herrührend, verhindert und die Absorption des entwickelten Ammoniaks bewirkt werden sollte. Da bei diesem Versuch nie Fluorsilicium auftrat, mufste der ganze Fluorgehalt des Fluorammoniums im Reaktionsprodukte enthalten sein. Mit letzterem stellte ich folgende Versuche an:

1. Eine kleine Menge desselben wurde mit Wasser gelinde erwärmt, der Rückstand filtriert, das Filtrat mit KCl gefällt und eine titrimetrische Bestimmung des gebildeten K_2SiF_6 nach Stolba ausgeführt. Die erhaltenen Zahlen stimmten gut auf einen Körper $SiOF_2$, der sich mit Wasser in folgenderweise zersetzen müfste: $3SiOF_2 + 5H_2O = 2Si(OH)_4 + H_2SiF_6$. Da aber die nachträglich vorgenommenen, genaueren Untersuchungen des Präparates noch die Gegenwart nicht unbeträchlicher Mengen von Ammoniak ergab, ist diesem Resultate keine wesentliche Bedeutung beizulegen. Über die Form, in der der Ammoniakgehalt in dem Reaktionsprodukt enthalten sein könnte, kommen hauptsächlich 2 Möglichkeiten in Betracht. Da die Wahrscheinlichkeit eine grofse ist, dafs die Kieselsäure zunächst mit der nicht durch NH_3 gesättigten, im $NH_4F.HF$ enthaltenen Hälfte des Fluorwasserstoffs reagiert[1], der von NH_3-Entwickelung begleitete Substitutionsvorgang sich demnach in 2 Phasen abspielen müfste,

[1] Weshalb auch von vornherein saures Fluorammon statt normalem zur Verwendung kam.

I. $2(NH_4)F.HF + SiO_2 = SiOF_2 + 2(NH_4)F + H_2O$.
II. $2(NH_4)F + SiO_2 = SiOF_2 + 2NH_3 + H_2O$.

deren zweite voraussichtlich im Vergleich zur ersten weniger vollständig verlaufen wird, so steht der Annahme, dafs das im fraglichen Reaktionsgemisch enthaltene Ammoniak als NH_4F vorhanden sei, nichts im Wege. Eine zweite Möglichkeit, deren Erwägung geboten erscheint und die eine sekundäre Reaktion zwischen bereits gebildetem $SiOF_2$ und $NH_4F.HF$ zur Voraussetzung hätte, würde die Annahme der Bildung von Kieselfluorammon nahe legen: $SiOF_2 + 2NH_4F.HF = (NH_4)_2SiF_6 + H_2O$.[1]

2. 0.5330 g des durch Zusammenreiben von amorpher Kieselsäure mit saurem Fluorammonium erhaltenen Reaktionsprodukts wurden mit Wasser digeriert und nach BERZELIUS-ROSE Kieselsäure und Fluor abgeschieden und bestimmt. Es wurden erhalten 0.2905 g SiO_2 (= 0.1366 g Si) und 0.3715 g CaF_2 (= 0.1809 g F), letzteres enthielt noch eine kleine Menge SiO_2, da es beim Behandeln mit konzentrierter H_2SO_4 etwas SiF_4 entwickelte. In weiteren 0.2907 g wurde eine Ammoniakbestimmung ausgeführt und 0.0340 g NH_3 erhalten.

0.5330 g Reaktionsgemisch enthalten demnach

0.1366 g Si
0.1809 „ F
0.0659 „ NH_4 } 0.3834 g, der Rest = 0.1496 g mufs als Sauerstoff angenommen werden.

Wenn ich an der bereits oben gemachten Annahme festhalte, dafs der vorhandene Ammoniakgehalt in der Form von NH_4Fl vorliege (0.0659 g NH_4 = 0.1355 g NH_4F), so betrüge der ammoniakfreie Rest 0.3975 g mit einem Fluorgehalt von 0.1809 — 0.0696 (= 0.1355 — 0.0659) = 0.1113 g, entsprechend 0.2413 g einer vermuteten Verbindung

[1] Eine dritte Möglichkeit liefse die Bildung fluorsubstituierter Kieselsäuren bezw. der Ammonsalze derselben voraussehen: $SiOFl_2 + 2NH_4Fl.HFl = (NH_4)_2SiOFl_4 + 2HFl$ und $SiO_2 + 2NH_4Fl.HFl = (NH_4)_2SiO_2Fl_2 + 2HFl$ bezw. $SiOFl_2 + 2(NH_4)Fl = (NH_4)_2SiOFl_4$ und $SiO_2 + 2(NH_4)Fl = (NH_4)_2SiO_2Fl_2$. Letztere Reaktion könnte aber auch im Sinne der Ammoniakentbindung verlaufen: $SiO_2 + 2(NH_4)F = SiOF_2 + 2NH_3 + H_2O$. Bei unseren vorläufig noch sehr dürftigen Kenntnissen über die Fluorsubstitutionsprodukte der Kieselsäure wäre es verfrüht, derartig konstituierte Körper ernstlich in den Kreis dieser Betrachtungen zu ziehen, wenn auch durch die oben mitgeteilten Beobachtungen die Möglichkeit ihrer Existenz an Wahrscheinlichkeit gewinnt.

Bei einer zweiten Versuchsanordnung ging ich von der bekannten Tatsache aus, dafs Fluorammonium bei der Berührung mit Kieselsäure, Glas oder anderen Silikaten diese ätzt. In einem kleinen Platinkessel von 7.5 cm Durchmesser wurde ausgeglühte, gefällte Kieselsäure (1.79 g) mit über Schwefelsäure vollständig getrocknetem saurem Fluorammonium (1.76 g eines 63.98 % F (gegen 66.66 % theor.) enthaltenden Präparates), entsprechend der Reaktionsgleichung: $SiO_2 + (NH_4)Fl.HF = SiOF_2 + H_2O + NH_3$ gemischt und mit einem Pistill aus hartem Holze durchgerieben, wobei sogleich sehr deutlicher Ammoniakgeruch auftrat. Das Verreiben des Gemisches wurde täglich 2 mal je 5 Minuten lang vorgenommen und so lange fortgesetzt, bis keine NH_3-Entwickelung mehr zu bemerken war, was nach Verlauf von etwa 3 Wochen eintrat. Das Gemisch wurde während dieser Zeit unter einer Glasglocke über konzentrierter Schwefelsäure aufbewahrt, wodurch eine Nebenreaktion, von hygroskopischer oder bei dem Substitutionsprozess gebildeter Feuchtigkeit herrührend, verhindert und die Absorption des entwickelten Ammoniaks bewirkt werden sollte. Da bei diesem Versuch nie Fluorsilicium auftrat, mufste der ganze Fluorgehalt des Fluorammoniums im Reaktionsprodukte enthalten sein. Mit letzterem stellte ich folgende Versuche an:

1. Eine kleine Menge desselben wurde mit Wasser gelinde erwärmt, der Rückstand filtriert, das Filtrat mit KCl gefällt und eine titrimetrische Bestimmung des gebildeten K_2SiF_6 nach Stolba ausgeführt. Die erhaltenen Zahlen stimmten gut auf einen Körper $SiOF_2$, der sich mit Wasser in folgenderweise zersetzen müfste: $3SiOF_2 + 5H_2O = 2Si(OH)_4 + H_2SiF_6$. Da aber die nachträglich vorgenommenen, genaueren Untersuchungen des Präparates noch die Gegenwart nicht unbeträchlicher Mengen von Ammoniak ergab, ist diesem Resultate keine wesentliche Bedeutung beizulegen. Über die Form, in der der Ammoniakgehalt in dem Reaktionsprodukt enthalten sein könnte, kommen hauptsächlich 2 Möglichkeiten in Betracht. Da die Wahrscheinlichkeit eine grofse ist, dafs die Kieselsäure zunächst mit der nicht durch NH_3 gesättigten, im $NH_4F.HF$ enthaltenen Hälfte des Fluorwasserstoffs reagiert[1], der von NH_3-Entwickelung begleitete Substitutionsvorgang sich demnach in 2 Phasen abspielen müfste,

[1] Weshalb auch von vornherein saures Fluorammon statt normalem zur Verwendung kam.

I. $2(NH_4)F.HF + SiO_2 = SiOF_2 + 2(NH_4)F + H_2O$.
II. $2(NH_4)F + SiO_2 = SiOF_2 + 2NH_3 + H_2O$.

deren zweite voraussichtlich im Vergleich zur ersten weniger vollständig verlaufen wird, so steht der Annahme, daſs das im fraglichen Reaktionsgemisch enthaltene Ammoniak als NH_4F vorhanden sei, nichts im Wege. Eine zweite Möglichkeit, deren Erwägung geboten erscheint und die eine sekundäre Reaktion zwischen bereits gebildetem $SiOF_2$ und $NH_4F.HF$ zur Voraussetzung hätte, würde die Annahme der Bildung von Kieselfluorammon nahe legen: $SiOF_2 + 2NH_4F.HF = (NH_4)_2SiF_6 + H_2O$.[1]

2. 0.5330 g des durch Zusammenreiben von amorpher Kieselsäure mit saurem Fluorammonium erhaltenen Reaktionsprodukts wurden mit Wasser digeriert und nach BERZELIUS-ROSE Kieselsäure und Fluor abgeschieden und bestimmt. Es wurden erhalten 0.2905 g SiO_2 (= 0.1366 g Si) und 0.3715 g CaF_2 (= 0.1809 g F), letzteres enthielt noch eine kleine Menge SiO_2, da es beim Behandeln mit konzentrierter H_2SO_4 etwas SiF_4 entwickelte. In weiteren 0.2907 g wurde eine Ammoniakbestimmung ausgeführt und 0.0340 g NH_3 erhalten.

0.5330 g Reaktionsgemisch enthalten demnach

0.1366 g Si
0.1809 „ F
0.0659 „ NH_4
} 0.3834 g, der Rest = 0.1496 g muſs als Sauerstoff angenommen werden.

Wenn ich an der bereits oben gemachten Annahme festhalte, daſs der vorhandene Ammoniakgehalt in der Form von NH_4Fl vorliege (0.0659 g NH_4 = 0.1355 g NH_4F), so betrüge der ammoniakfreie Rest 0.3975 g mit einem Fluorgehalt von 0.1809 — 0.0696 (= 0.1355 — 0.0659) = 0.1113 g, entsprechend 0.2413 g einer vermuteten Verbindung

[1] Eine dritte Möglichkeit lieſse die Bildung fluorsubstituierter Kieselsäuren bezw. der Ammonsalze derselben voraussehen: $SiOFl_2 + 2NH_4Fl.HFl = (NH_4)_2SiOFl_4 + 2HFl$ und $SiO_2 + 2NH_4Fl.HFl = (NH_4)_2SiO_2Fl_2 + 2HFl$ bezw. $SiOFl_2 + 2(NH_4)Fl = (NH_4)_2SiOFl_4$ und $SiO_2 + 2(NH_4)Fl = (NH_4)_2SiO_2Fl_2$. Letztere Reaktion könnte aber auch im Sinne der Ammoniakentbindung verlaufen: $SiO_2 + 2(NH_4)F = SiOF_2 + 2NH_3 + H_2O$. Bei unseren vorläufig noch sehr dürftigen Kenntnissen über die Fluorsubstitutionsprodukte der Kieselsäure wäre es verfrüht, derartig konstituierte Körper ernstlich in den Kreis dieser Betrachtungen zu ziehen, wenn auch durch die oben mitgeteilten Beobachtungen die Möglichkeit ihrer Existenz an Wahrscheinlichkeit gewinnt.

Bei einer zweiten Versuchsanordnung ging ich von der bekannten Tatsache aus, dafs Fluorammonium bei der Berührung mit Kieselsäure, Glas oder anderen Silikaten diese ätzt. In einem kleinen Platinkessel von 7.5 cm Durchmesser wurde ausgeglühte, gefällte Kieselsäure (1.79 g) mit über Schwefelsäure vollständig getrocknetem saurem Fluorammonium (1.76 g eines 63.98 % F (gegen 66.66 % theor.) enthaltenden Präparates), entsprechend der Reaktionsgleichung: $SiO_2 + (NH_4)Fl.HF = SiOF_2 + H_2O + NH_3$ gemischt und mit einem Pistill aus hartem Holze durchgerieben, wobei sogleich sehr deutlicher Ammoniakgeruch auftrat. Das Verreiben des Gemisches wurde täglich 2mal je 5 Minuten lang vorgenommen und so lange fortgesetzt, bis keine NH_3-Entwickelung mehr zu bemerken war, was nach Verlauf von etwa 3 Wochen eintrat. Das Gemisch wurde während dieser Zeit unter einer Glasglocke über konzentrierter Schwefelsäure aufbewahrt, wodurch eine Nebenreaktion, von hygroskopischer oder bei dem Substitutionsprozess gebildeter Feuchtigkeit herrührend, verhindert und die Absorption des entwickelten Ammoniaks bewirkt werden sollte. Da bei diesem Versuch nie Fluorsilicium auftrat, mufste der ganze Fluorgehalt des Fluorammoniums im Reaktionsprodukte enthalten sein. Mit letzterem stellte ich folgende Versuche an:

1. Eine kleine Menge desselben wurde mit Wasser gelinde erwärmt, der Rückstand filtriert, das Filtrat mit KCl gefällt und eine titrimetrische Bestimmung des gebildeten K_2SiF_6 nach Stolba ausgeführt. Die erhaltenen Zahlen stimmten gut auf einen Körper $SiOF_2$, der sich mit Wasser in folgenderweise zersetzen müfste: $3SiOF_2 + 5H_2O = 2Si(OH)_4 + H_2SiF_6$. Da aber die nachträglich vorgenommenen, genaueren Untersuchungen des Präparates noch die Gegenwart nicht unbeträchlicher Mengen von Ammoniak ergab, ist diesem Resultate keine wesentliche Bedeutung beizulegen. Über die Form, in der der Ammoniakgehalt in dem Reaktionsprodukt enthalten sein könnte, kommen hauptsächlich 2 Möglichkeiten in Betracht. Da die Wahrscheinlichkeit eine grofse ist, dafs die Kieselsäure zunächst mit der nicht durch NH_3 gesättigten, im $NH_4F.HF$ enthaltenen Hälfte des Fluorwasserstoffs reagiert[1], der von NH_3-Entwickelung begleitete Substitutionsvorgang sich demnach in 2 Phasen abspielen müfste,

[1] Weshalb auch von vornherein saures Fluorammon statt normalem zur Verwendung kam.

I. $2(NH_4)F.HF + SiO_2 = SiOF_2 + 2(NH_4)F + H_2O$.
II. $2(NH_4)F + SiO_2 = SiOF_2 + 2NH_3 + H_2O$.

deren zweite voraussichtlich im Vergleich zur ersten weniger vollständig verlaufen wird, so steht der Annahme, dafs das im fraglichen Reaktionsgemisch enthaltene Ammoniak als NH_4F vorhanden sei, nichts im Wege. Eine zweite Möglichkeit, deren Erwägung geboten erscheint und die eine sekundäre Reaktion zwischen bereits gebildetem $SiOF_2$ und $NH_4F.HF$ zur Voraussetzung hätte, würde die Annahme der Bildung von Kieselfluorammon nahe legen: $SiOF_2 + 2NH_4F.HF = (NH_4)_2SiF_6 + H_2O$.[1]

2. 0.5330 g des durch Zusammenreiben von amorpher Kieselsäure mit saurem Fluorammonium erhaltenen Reaktionsprodukts wurden mit Wasser digeriert und nach BERZELIUS-ROSE Kieselsäure und Fluor abgeschieden und bestimmt. Es wurden erhalten 0.2905 g SiO_2 (= 0.1366 g Si) und 0.3715 g CaF_2 (= 0.1809 g F), letzteres enthielt noch eine kleine Menge SiO_2, da es beim Behandeln mit konzentrierter H_2SO_4 etwas SiF_4 entwickelte. In weiteren 0.2907 g wurde eine Ammoniakbestimmung ausgeführt und 0.0340 g NH_3 erhalten.

0.5330 g Reaktionsgemisch enthalten demnach

$$\left.\begin{array}{l} 0.1366 \text{ g Si} \\ 0.1809 \text{ „ F} \\ 0.0659 \text{ „ } NH_4 \end{array}\right\} 0.3834 \text{ g, der Rest} = 0.1496 \text{ g mufs als Sauer-}$$

stoff angenommen werden.

Wenn ich an der bereits oben gemachten Annahme festhalte, dafs der vorhandene Ammoniakgehalt in der Form von NH_4Fl vorliege (0.0659 g NH_4 = 0.1355 g NH_4F), so betrüge der ammoniakfreie Rest 0.3975 g mit einem Fluorgehalt von 0.1809 — 0.0696 (= 0.1355 — 0.0659) = 0.1113 g, entsprechend 0.2413 g einer vermuteten Verbindung

[1] Eine dritte Möglichkeit liefse die Bildung fluorsubstituierter Kieselsäuren bezw. der Ammonsalze derselben voraussehen: $SiOFl_2 + 2NH_4Fl.HFl = (NH_4)_2SiOFl_4 + 2HFl$ und $SiO_2 + 2NH_4Fl.HFl = (NH_4)_2SiO_2Fl_2 + 2HFl$ bezw. $SiOFl_2 + 2(NH_4)Fl = (NH_4)_2SiOFl_4$ und $SiO_2 + 2(NH_4)Fl = (NH_4)_2SiO_2Fl_2$. Letztere Reaktion könnte aber auch im Sinne der Ammoniakentbindung verlaufen: $SiO_2 + 2(NH_4)F = SiOF_2 + 2NH_3 + H_2O$. Bei unseren vorläufig noch sehr dürftigen Kenntnissen über die Fluorsubstitutionsprodukte der Kieselsäure wäre es verfrüht, derartig konstituierte Körper ernstlich in den Kreis dieser Betrachtungen zu ziehen, wenn auch durch die oben mitgeteilten Beobachtungen die Möglichkeit ihrer Existenz an Wahrscheinlichkeit gewinnt.

$SiOFl_2$, auf die von dem vorhandenen Si-Gehalt 0.0831 g, von dem Gesamtsauerstoffgehalt 0.0469 g entfallen würde. Es bliebe dann noch ein fluorfreier Rest von 0.3975 — 0.2413 = 0.1562 g, der nur aus überschüssiger Kieselsäure bestehen sollte. Dem nicht in der Form von $SiOF_2$ vorhandenen Siliciumgehalt von 0.1366 — 0.0831 = 0.0535 g würde eine Sauerstoffmenge (auf SiO_2 berechnet) von 0.0603 g entsprechen, während noch 0.1496 — 0.0469 = 0.1027 g zu repartieren wären, so dafs diese Kalkulation mit einem nicht unterzubringenden Plus an Sauerstoff von 0.0424 g abschliefst. Die naheliegendste Erklärung für diese Differenz liefse sich durch eine Modifikation meiner oben gemachten Voraussetzung — dafs nämlich alles Ammoniak im Reaktionsgemisch als normales Ammonfluorid enthalten sei — gewinnen. Eine mögliche Beimengung von saurem Fluorid würde eine Verringerung des ammoniakfreien und eine Erhöhung des fluorfreien Restes zur Folge haben. An letzterer beteiligen sich indes Silicium und Sauerstoff nicht in gleichem Mafse, sondern im Verhältnis ihrer einfachen Atomgewichte, so dafs bei einem bestimmten Verhältnis zwischen normalem und saurem Fluorammon das Verschwinden des sich oben ergebenden Sauerstoffüberschusses vorauszusehen ist. Damit wäre, wie mir scheint, ein wesentlicher Einwand gegen meine Auffassung des Reaktionsverlaufes beim Zusammenreiben von amorpher Kieselsäure mit saurem Ammonfluorid behoben und, soweit sich aus den wenigen von mir angestellten Versuchen ein Schlufs ziehen läfst, im Zusammenhange mit anderen im Laufe dieser Arbeit gewonnener Erfahrungen die Existenz eines nichtflüchtigen intermediären Körpers, $SiOFl_2$, der auch in seinen Eigenschaften die seiner Konstitution nach vorauszusehende Mittelstellung zwischen Kieselsäure und Fluorsilicium einnimmt, sehr wahrscheinlich gemacht. Die Isolierung desselben wird auf dem von mir eingeschlagenen Wege nicht leicht gelingen, da die verschiedenen, bereits oben angedeuteten sekundären Reaktionsmöglichkeiten, dann auch die sich notwendigerweise einstellenden Gleichgewichtszustände voraussichtlich komplizierte Mischungsverhältnisse schaffen, deren volle Aufklärung umfangreiche und planmäfsig angelegte Untersuchungen erfordern würden, wozu ich neben der Bearbeitung des analytischen Problems, das den Hauptgegenstand der vorstehenden Abhandlung bildet, nicht Gelegenheit fand. Immerhin glaube ich, durch diese anhangsweise mitgeteilten, als Nebenresultat gewonnenen Beobachtungen und die darauf gegründeten Vermutungen und Schlufsfolgerungen das allgemeinere Interesse auf bisher kaum

beachtete Beziehungen gelenkt und eine Anregung zur Fortführung und Vertiefung der von mir nur begonnenen Untersuchung gegeben zu haben.

II. Über die Konstitution des Topas.

In dem, wenn auch nur indirekt geführten Nachweis für die Existenz partiell fluorsubstituierter Kieselsäure liegt eine Anregung zur erneuten Überprüfung der für die Konstitution fluorhaltiger Silikate aufgestellten Hypothesen, sowie zur Erörterung der Frage, ob die mitgeteilten neuen Tatsachen eine Modifikation unserer derzeitigen Anschauungen über den Aufbau dieser Mineralien nahe zu legen geeignet sind. Als instruktives Beispiel für eine derartige Untersuchung wähle ich den Topas, von der typischen Zusammensetzung $SiO_4Al_2F_2$ (wobei ein Teil des Fluorgehalts durch Hydroxyl vertreten sein kann), über dessen Konstition bereits eine Reihe von Arbeiten bedeutender Chemiker und Mineralogen vorliegen.

Berzelius betrachtete den Topas als ein Gemisch von Aluminiumfluorid und Tonerdesilikat, Forchhammer als eine Kombination von Fluorsilicium und Tonerdesilikat. Rammelsberg entschied sich für eine Auffassung, die gewissermafsen eine vermittelnde Stellung zwischen der Berzelius' und Forchhammerschen Betrachtungsweise einnimmt. Nach ihm stellt der Topas eine isomorphe Mischung von Aluminiumsilikat und Aluminiumfluorsilikat dar, nach Groth (Tab. 1889, 106) eine solche von einem Andalusitmineral $Al(AlO)'SiO_4$ und der entsprechenden Fluorverbindung $Al(AlF_2)'SiO_4$, wobei letztere stets bedeutend vorwaltet. Clarke und Diller[1] ziehen drei verschiedene Konstitutionsformeln in Erwägung:

$$1.:\ F_2 = Si\begin{array}{l} \diagup O-Al\ \ O \\ \diagdown O-Al\cdots O \end{array} \qquad 2.:\ SiO_4\begin{array}{l} \diagup Al-F \\ \diagdown Al-F \end{array} \text{ oder } Si\begin{array}{l} \diagup {}^{O}_{O}>AlF \\ \diagdown {}^{O}_{O}>AlF \end{array}$$

$$3.:\ \begin{array}{l} Al\diagup SiO_3 \\ \quad >O \\ Al\diagdown F_2 \end{array} \text{ oder } O=Si<{}^{O}_{O}>Al-O-AlF_2$$

Die erste Formel unterscheidet sich prinzipiell von den beiden andern dadurch, dafs das Fluor direkt an Silicium, im 2. und 3. Falle

[1] „Topaz from Stoneham", *Am. Journ. Sc.* **29** (1885), 378.

dagegen an Aluminium gebunden ist. Clarke und Diller halten erstere Konstitution für unwahrscheinlich und beschäftigen sich nur mit den beiden andern Möglichkeiten, von denen Fall 2 ein Orthosilikat, Fall 3 ein Metasilikat repräsentiert. Mit Rücksicht auf gewisse Beziehungen des Topas zu den Glimmern (Damourit, Paragonit) entscheiden sich Clarke und Diller für die Orthosilikatformel. Groth betont in neuerer Zeit (Tab. 1898, 116) die unverkennbare Ähnlichkeit zwischen der Kristallform des Topas und Andalusit, was für die Ableitung des ersteren von letzterem sprechen würde:

```
  /O\              /O\
Si<-O->Al        Si<-O->Al.
|  \O/           |  \O/
O—Al=O           O—Al=F2
Andalusit.       Topas.
```

Da nun nach meinen Untersuchungen die Existenz von Oxyfluoriden der Kieselsäure kaum mehr ernstlich bezweifelt werden kann, liegt es nahe, die erste der drei von Clarke und Diller in Betracht gezogenen Formeln nochmals ins Auge zu fassen. Durch die Darstellung fluorierter Phosphate, Sulfate, Selenate, Tellurate, Thiosulfate und Jodate durch Weinland[1] und seine Mitarbeiter wurden die bereits früher bekannten fluorsubstituierten Sauerstoffsalze um eine erhebliche Anzahl vermehrt und neues Material zur Beurteilung der Konstitution derartiger Derivate geboten. In sämtlichen von Weinland, Lauenstein und Alfa aufgestellten Formeln erscheint das Fluor direkt an das typische Metalloid der Säure (P,S,Se,Te,I) gebunden und es besteht vom rein chemischen Standpunkte aus kein Grund, für die fluorierten Silikate eine andere Auffassung zu vertreten. Dies vorausgesetzt und unter Annahme des einfachsten Oxyfluorids $F_2=Si=O$ würde der Topas seiner Konstitution nach als vollkommenes Analogon des Disthen erscheinen:

```
      /O—Al=O            /O—Al=O
F2=Si<             O=Si<             (s. Groth, Tab. 1893, S. 104.)
      \O—Al=O            \O—Al=O
  Topas.              Disthen.
```

Dieser einfachste Fall läfst natürlich eine Reihe von Modifikationen zu, deren naheliegendste mit der Heranziehung fluorärmerer Oxyfluoride der Kieselsäure, etwa

[1] Weinland und Lauenstein, *Z. anorg. Chem.* **20** (1899), 30. Weinland und Alfa, *Z. anorg. Chem.* **21** (1899), 43.

$$\begin{matrix} O{=}Si\langle^{F} \\ \quad\rangle O \\ O{=}Si\langle_{F} \end{matrix} \quad \text{u. s. w.,}$$

gegeben wäre und die sich zur Veranschaulichung der Zusammensetzung fluorärmerer Silikate als nützlich erweisen kann. Ein Gehalt an Konstitutionswasser würde in der bisher üblichen Weise durch teilweisen Ersatz des Fluors durch die Hydroxylgruppe in die Formel eingeführt.

Zum Schlusse verweise ich noch auf die S. 292 zitierte Abhandlung SCHIFFS, in der derselbe bereits 1865 ausspricht, dafs Fluorhydrine (und Chlorhydrine) des Siliciums, also Körper mit direkter Silizium-Fluor-Bindung, in welchen der typische Wasserstoff durch Metalle vertreten ist, sich als wohlcharakterisierte Mineralspezies in der Natur finden. Als Konsequenz dieser Anschauungsweise leitet er den Topas von dem Hydrat $Si_3H_8O_{10} = 3SiO_2 : 4H_2O$ unter Ersatz zweier Hydroxylgruppen durch Fluor in folgender Weise ab:

F — Si — O — Si — O — Si — F, jedes Si mit (OH)(OH): OH OH OH OH OH OH

Siliciumfluorhydrin.

F — Si —O— Si —O— Si — F, jedes Si mit O O: (AlO)' (AlO)' (AlO)' (AlO)' (AlO)' (AlO)'

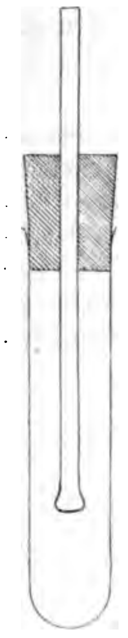
Topas

Wenn auch diese Auffassung nicht mit den Ergebnissen der quantitativen Analyse in Einklang zu bringen ist, so führt sie doch, auf ein fluorhaltiges Silikat $SiO_4Al_2F_2$ übertragen, zu derselben Atomgruppierung, wie sie in der ersten von CLARKE und DILLER aufgestellten, von ihnen allerdings als unwahrscheinlich abgelehnten Formel für den Topas zum Ausdruck kommt.

III. Über den qualitativen Nachweis des Fluors und der Kieselsäure.

Zur Erkennung eines Fluorgehaltes dient z. Z. fast ausschliefslich die sogenannte „Ätzreaktion", während der Nachweis durch Überführung desselben in Fluorsilicium, die „Tetrafluoridprobe", nur beschränkte Anwendung findet. Es mufs zugegeben werden, dafs die bisherigen Vorschläge zur Ausführung dieser letzteren Reaktion in der Tat wenig geeignet sind, die sichere Erkennung kleiner Fluormengen zu gestatten, insbesondere ist die empfohlene

Versuchsanordnung nach meinen Erfahrungen ausnahmslos eine wenig rationelle. Wichtiger noch als dieser Mangel erscheint mir als Ursache des häufigen Mifslingens der Fluorproben unsere bisherige Unkenntnis einer wesentlichen Bedingung für die vollständige Überführung einer gegebenen Fluormenge in flüchtiges Siliciumtetrafluorid, nämlich des Verhaltens der verschiedenen Kieselsäureformen gegenüber dem Fluorwasserstoff. In vielen Laboratorien ist als „reine Kieselsäure" zur Ausführung der Fluorreaktionen das bei der Darstellung von Kieselfluorwasserstoff als Nebenprodukt gewonnene zarte Pulver aufgestellt, und in der Literatur finden sich wiederholt Vorschriften, nach denen ausdrücklich „gefällte Kieselsäure" zu demselben Zwecke zu verwenden sei. Es ist klar, dafs bei Anwendung dieser Präparate sogar bei Gegenwart beträchtlicher Fluormengen der Nachweis versagen kann,[1] da die Ausführung der Fluorprobe einen Überschufs an Kieselsäure erfordert. Unter Berücksichtigung dieser Verhältnisse wurde nun im hiesigen Laboratorium eine gröfsere Reihe von Versuchen angestellt in der Absicht, über die Empfindlichkeit der Fluorprobe durch Überführung des Fluorgehaltes in Fluorsilicium sichere Anhaltspunkte zu gewinnen.


Fig. 7.

Der zu diesen Versuchen benutzte Apparat ist der denkbar einfachste (Fig. 7): Ein kurzes Reagenzrohr mit Korkstopfen, durch den ein bis nahe zum Boden reichender Glasstab geführt ist. Letzterer ist an dem inneren Ende etwas breit gedrückt und hier mit gutem Asphaltlack überzogen. An dem Stopfen ist seitlich eine Längsfurche eingefeilt, um der Luft beim Erwärmen des Apparates

[1] Bei Anwendung relativ geringer Mengen gefällter Kieselsäure zum Nachweis verhältnismäfsig grofser Fluormengen gelingt die Probe natürlich sehr leicht. In diesem Falle entweicht indes entweder ein Teil des vorhandenen Fluorgehalts als Fluorwasserstoff oder es bleibt ein Teil des Fluors als nicht flüchtiges Oxyfluorid im Rückstand, immer geht jedoch, falls nicht gerade zufälligerweise äquivalente Mengen zur Reaktion kommen, eine gewisse Menge Fluor für den Nachweis verloren. Bei der Prüfung auf kleine Fluormengen ist es natürlich von Wichtigkeit, den gesamten vorhandenen Fluorgehalt zur Reaktion zu bringen, was nur unter Anwendung eines Kieselsäureüberschusses möglich ist. Dafs in diesem Falle nur Quarzpulver verwendet werden kann, dafür ist bereits im 1. Teil des Anhangs die ausführliche Begründung enthalten.

Gelegenheit zum Austreten zu geben. Die zu prüfende Substanz wird mit ungefähr der (dem Volumen nach) dreifachen Menge feinen Quarzpulvers gemischt und dann im Apparat mit soviel konzentrierter Schwefelsäure versetzt, dafs sich ein dünner Brei bildet. Nachdem man an dem asphaltierten Ende des Glasstabes ein kleines Wassertröpfchen angebracht,[1] führt man denselben soweit in das Reagierglas ein, dafs der Tropfen etwa um den $1^1/_2$ fachen bis doppelten Röhrchendurchmesser von dem Reaktionsgemisch entfernt ist. Erwärmt man hierauf gelinde über einem kleinen Flämmchen, so äufsert sich die Gegenwart von Fluor fast momentan durch das Auftreten eines den Wassertropfen umziehenden weifsen Saumes von Kieselsäurehydrat, der auf dem schwarzen Grunde mit grofser Schärfe erkennbar ist. Für den gewöhnlichen Gebrauch empfiehlt es sich, 2 Röhrchen bereit zu halten, von denen das eine bei einem Durchmesser von 1.5 cm zirka 8 cm lang und noch zum Nachweis des Fluors in 10 mg Flufsspat geeignet ist, das zweite besitzt die entsprechenden Dimensionen 4 cm : 1 cm und gestattet noch in 1 mg Fluorcalcium das Fluor mit Sicherheit zu erkennen.

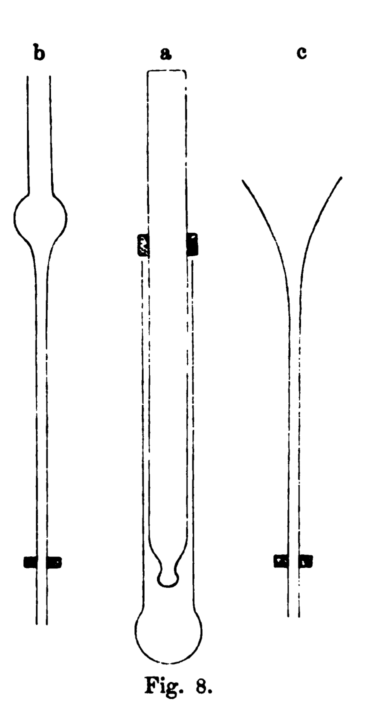


Fig. 8.

Für den Nachweis noch kleinerer Mengen ist es vorteilhaft, den Apparat etwas zu modifizieren (Fig. 8). Das Röhrchen wird noch enger gewählt (0.5 cm bei einer Länge von 4 cm), am geschlossenen Ende ist es schwach kugelförmig aufgeblasen, der Kork fällt ganz weg, dagegen besitzt der Glasstab fast den Durchmesser der lichten Weite des Röhrchens, so dafs er eben noch bequem in dasselbe eingeschoben werden kann. Am inneren Ende ist er etwas verengt, der verjüngte Teil an der Spitze knöpfchenförmig verdickt und hier ebenfalls mit Asphaltlack überzogen. Eine Hemmung in Form eines

[1] Am einfachsten durch Berühren eines auf einer horizontalen Unterlage liegenden Wassertröpfchens.

Gummiringes verhindert das Herabgleiten des Glasstabes während des Versuches.[1] Mit dieser Vorrichtung ist es noch möglich, den Fluorgehalt in 0.1 mg Flufsspat mit gröfster Schärfe nachzuweisen.

Bekanntlich versagen bei fluorhaltigen Silikaten die direkten Proben. Es ist in diesem Falle notwendig, den gesamten Fluorgehalt nach Abscheidung der Kieselsäure in Fluorcalcium überzuführen und dieses dann der Fluorprobe zu unterwerfen.[2] Da der Fluorgehalt der Silikate oft nur ein geringer ist und bei den vorzunehmenden analytischen Operationen (Aufschliefsen mit Kaliumnatriumkarbonat, Abscheidung der Kieselsäure mit Ammonkarbonat und Zinkoxydammoniak, Fällung mit Calciumchlorid) durch Verluste eine weitere Reduktion erfährt, ist gerade für diesen Fall eine scharfe Probe wie die angegebene von besonderem Wert.

Was den qualitativen Nachweis der Kieselsäure betrifft, so sind auch für diesen Fall die Angaben der analytischen Lehr- und Handbücher unzureichend. Die meist benutzte sogenannte „Skelettreaktion" versagt bekanntlich bei manchen Zeolithen, auch ist zur Anstellung derselben notwendig, dafs die Substanz in Splitterform zur Anwendung komme, da an pulverförmigem Material das charakteristische des Vorganges, die Erhaltung der Form der Probepartikelchen, nur undeutlich wahrgenommen werden kann. Ferner habe ich bereits S. 259—260 darauf hingewiesen, dafs auch die im übrigen sehr befriedigende „Tetrafluoridprobe" bei der Prüfung des Quarzes eine ganz überraschende Unempfindlichkeit zeigt. Es ist offenbar mifslich, wenn eine überall empfohlene Reaktion auf Kieselsäure gerade bei Anwendung auf reine Kieselsäure versagt, eine Erfahrung, die ich in früheren Jahren nur zu oft im Unterrichtslaboratorium machte. Mit Rücksicht auf die Möglichkeit, dafs Quarz vorliegen

[1] Bei dem geringen Durchmesser des Röhrchens ist das Einbringen der Schwefelsäure erschwert und geschieht praktisch mit Hilfe einer kleinen, eng ausgezogenen Pipette oder eines enghalsigen Trichters (Fig. 8, b u. c). Beim Einfüllen ist darauf zu achten, dafs die Innenwände des zylindrischen Teils des Röhrchens nicht mit Schwefelsäure benetzt werden. Man bringt daher vorteilhaft kurz oberhalb der Ausflufsöffnung eine kleine Korkscheibe an, die die seitliche Bewegung des Trichter- bezw. Pipettenrohres beschränkt.

[2] Die Angabe eines verbreiteten Lehrbuches, dafs die Fluorprobe direkt mit der alkalischen Schmelze anzustellen sei, ist irrtümlich, da die amorphe Kieselsäure, die bei der Behandlung mit Schwefelsäure abgeschieden wird, den gröfsten Teil, unter Umständen sogar alles Fluor zurückhalten kann, so dafs nur bei den fluorreichsten Silikaten gelegentlich Reaktionen erhalten werden können.

könne, lasse ich schon seit 1894 jede auf Kieselsäure zu prüfende Substanz einer vorbereitenden Schmelzung mit Kaliumnatriumkarbonat unterwerfen, ein Verfahren, das sich aufs vorzüglichste bewährte. Um noch spezielle Anhaltspunkte über die Empfindlichkeit der Tetrafluoridmethode bei ihrer Anwendung auf Quarz zu gewinnen, liefs ich von fortgeschritteneren Praktikanten unter systematischer Änderung der Versuchsbedingungen zahlreiche Proben ausführen, deren Ergebnis ich in folgendem bekannt gebe:

Die Quarzprobe wird mit der dreifachen Menge[1] Kaliumnatriumkarbonat gut gemischt, am besten in einer kleinen Reibschale verrieben und dann aufgeschlossen. Bei gröfseren Substanzmengen kann dies auf dem Platinblech vorgenommen werden, zur Aufschliefsung kleinerer Quantitäten benutzt man denselben Platintiegel, in dem die Reaktion selbst ausgeführt werden soll. Die Schmelze wird mit wenig Wasser unter gelindem Erwärmen aufgeweicht, zur vollständigen Zersetzung des gebildeten Silikats, sowie des etwa überschüssigen Karbonats mit verdünnter Schwefelsäure behandelt und das Gemisch im Platintiegel auf der Asbestplatte fast vollständig abgeraucht, so dafs die Kieselsäure dick gallertartig zurückbleibt. Nach dem Erkalten fügt man die dreifache Menge Flufsspat und etwas Magnesit,[2] sowie soviel konzentrierte Schwefelsäure, dafs ein dünner Brei entsteht, hinzu, mischt mit Hilfe eines Platindrahtes, bringt an der Innenseite des Deckels, die zum Teil mit Asphaltlack überzogen ist, ein kleines Wassertröpfchen an, schliefst den Deckel, erhitzt auf einer Asbestplatte mit kleinem Flämmchen und lüftet in kurzen Zwischenräumen den Deckel, um das Eintreten der Reaktion nicht zu übersehen. Dieselbe äufsert sich zunächst wie bei der oben beschriebenen Fluorprobe in dem Auftreten eines weifsen, den Wassertropfen umgrenzenden Saumes von Kieselsäurehydrat, bei Anwesenheit reichlicher Kieselsäuremengen gelatiniert der ganze Tropfen.[3] Wie dort erhöht der schwarze Asphaltlackgrund die Schärfe der Reaktion wesentlich.

---

[1] Bei den Versuchen wurden die Quantitäten stets gewogen. Da die Volumina gleicher Gewichte der in Betracht kommenden Substanzen nicht wesentlich differieren, so können letztere im praktischen Falle unbedenklich durch erstere ersetzt werden.

[2] Derselbe hat bekanntlich die Aufgabe, durch allmähliche, gleichmäfsige CO_2-Entwickelung, das gebildete SiF_4 nach oben zu drängen und mit einem an der Innenseite des Deckels haftenden Wassertropfen in Reaktion zu bringen. Die Menge des Magnesits richtet sich nach der Gröfse des Tiegels.

[3] Beim Nachweis kleiner Kieselsäuremengen ist die Reaktion nur kurze

Neben der vorauszusehenden Abhängigkeit der Empfindlichkeit der Tetrafluoridprobe von der Gröfse des verwendeten Platintiegels wurden bei den hier angestellten Versuchen noch folgende Bedingungen als wesentlich für das Gelingen derselben festgestellt, sofern es sich um den Nachweis der Kieselsäure im Quarz, namentlich bei der Prüfung kleiner Substanzmengen handelt:

1. Es ist besondere Sorgfalt auf vollständiges Aufschliefsen der Quarzprobe zu verwenden. Beim Schmelzen empfiehlt sich die Benutzung einer Lötrohrstichflamme. Das Erhitzen ist solange fortzusetzen, bis keine CO_2-Entwickelung mehr bemerkbar ist.[1]

2. Die Schmelze ist mit wenig Wasser bis zur vollständigen Zerteilung zu erwärmen. Gelingt dies nicht, so war zu wenig Kaliumnatriumkarbonat zur Aufschliefsung verwendet worden oder die Erhitzung war ungenügend.

3. Es ist sowohl ein gröfserer Überschufs von konzentrierter H_2SO_4 als auch von Magnesit zu vermeiden, da dadurch, wie wir durch spezielle Parallelversuche feststellten, die Empfindlichkeit der Reaktion beeinträchtigt wird.

Fig. 9.

Zur Ausführung der Empfindlichkeitsproben benutzten wir fünf Platintiegel[2] von verschiedener Gröfse. Ich bezeichne sie, um mich unten kurz darauf beziehen zu können, mit Nummern:

Tiegel Nr.	I	II	III	IV	V
Inhalt	7.3 ccm	1.4 ccm	0.5 ccm	0.13 ccm	0.09 ccm
Höhe	2.5 cm	1.5 cm	1.0 cm	0.8 cm	0.6 cm
Durchmesser[3]	1.5 „	1.2 „	0.9 „	0.6 „	0.55 „

Um den Deckel rasch und bequem abheben zu können, trägt derselbe als Ersatz für die Zunge einen vertikalen Stiel (s. Fig. 9),

Zeit scharf und verschwindet manchmal, wohl infolge der Einwirkung des gleichzeitig entwickelten Fluorwasserstoffs, ziemlich rasch. Daher empfiehlt es sich, besonders kurz nach Beginn des Erwärmens in kleinen Pausen den Wassertropfen zu beobachten.

[1] Das Anwärmen des Aufschlufsgemisches soll allmählich geschehen, beim Schmelzen richte man die Lötrohrflamme von oben nach unten, um das Ansammeln des geschmolzenen Silikats auf dem Boden zu begünstigen und ein Hinaufziehen desselben an den Wänden zu verhindern.

[2] Von der Firma W. C. Heraeus in Hanau.

[3] An der Öffnung gemessen.

aufserdem ist die Innenseite, wie bereits bemerkt, teilweise mit Asphaltlack überzogen.

Versuche mit Tiegel I. (Magnesit-Zusatz 10 mg):

Quarz in g	$KNaCO_3$ in g	CaF_2 in g	
0.1	—	0.3	keine Reaktion (wiederholt ausgeführt)
0.1	0.3	0.3	sehr deutliche Reaktion
0.05	0.15	0.15	sehr deutliche Reaktion
0.01	0.03	0.03	deutliche Reaktion
0.005	0.015	0.015	deutliche Reaktion (4 mal ausgeführt)
0.002	0.006	0.006	nicht mehr verlässig, unter Variierung des CaF_2- und $KNaCO_3$-Zusatzes wurden 13 Proben ausgeführt, von denen drei schwache Reaktionen lieferten.

Resultat: Während es nicht möglich ist, bei der gewählten Tiegelgröfse in 0.1 g Quarz mit Hilfe der Tetrafluoridprobe die Kieselsäure direkt nachzuweisen, gelingt die Probe unter sonst gleichen Bedingungen noch in 5 mg, falls durch vorhergegangenes Aufschiefsen die Umwandlung der gegen Flufssäure resistenten Modifikation in die amorphe Form bewirkt wurde.

Direkte Versuche mit Silikaten, also ohne vorhergegangenes Aufschliefsen angestellt, ergaben eine ähnliche Empfindlichkeit, wie Quarz nach seiner Überführung in die amorphe Modifikation. Je 0.1 g Feldspat, Bimssteinpulver und Smalte lieferten mit je 0.3 g Flufsspat und konzentrierter Schwefelsäure sehr deutliche Reaktionen. Bei Smalte wurden auch Proben mit 50 mg und 10 mg unter Zugabe der dreifachen Flufsspatmenge ausgeführt, ebenfalls mit positivem Resultat.

Versuche in Tiegel II. (Magnesitzusatz 5 mg): Resultat von 16 Proben: Bei Anwendung von 5 mg und 2 mg Quarzpulver noch sehr deutliche Reaktion, fünf Versuche mit 1 mg Quarz ergaben negatives Resultat.

Versuche mit Tiegel III. (Magnesitzusatz 3 mg): Resultat von sechs Proben: Bei Anwendung von 1 mg und 0.5 mg noch sehr deutliche Reaktion.

Versuche mit Tiegel IV. (Magnesitzusatz 1 mg): Von 30 Proben, mit dem Zweck, festzustellen, ob der Nachweis der Kieselsäure in 0.2 mg, bezw. 0.1 mg Quarzpulver noch möglich sei, ergaben 28 keine, zwei bei Anwendung von 0.2 mg Quarz schwache Reaktion.

Versuche mit Tiegel V. (Magnesitzusatz 0.5 mg): Von zehn zu demselben Zweck angestellten Proben, ergab nur eine bei Anwendung von 0.2 mg Quarz ein positives Resultat.

Aus den eben mitgeteilten Resultaten der angestellten Versuchsreihen[1] ist ersichtlich, dafs der Nachweis der Kieselsäure unter Einhaltung der bekannt gegebenen Bedingungen bei Anwendung eines Platintiegels von 0.5 ccm Inhalt[2] noch in 0.5 mg Quarz mit Sicherheit gelingt. Indem die „Tetrafluoridprobe“ also nahezu die Empfindlichkeit der „Skelettprobe“ erreicht, übertrifft sie dieselbe noch bezüglich ihrer allgemeinen Anwendbarkeit aus den S. 302 angegebenen Gründen. Da bei der Prüfung auf Kieselsäure die Möglichkeit in Betracht gezogen werden mufs, dafs Quarz vorliege, ist das Probematerial stets einer vorbereitenden Behandlung, wie sie oben für den Nachweis der Kieselsäure im Quarz empfohlen wurde, zu unterwerfen. Bildet dieselbe vermutlich nur einen kleinen Gemengteil der zu prüfenden Substanz (z. B. als sogenannte „Gangart“), so ist es natürlich rationeller, zunächst den kieselsäure- oder silikathaltigen Anteil nach einer der üblichen analytischen Methoden zu isolieren und erst dann der Prüfung zu unterwerfen, schon aus dem Grunde, da sich im ersteren Falle die für die Probe erforderlichen Zuschläge besser bemessen lassen, auch ist dann die Gefahr, die das Aufschliefsen ihrer Natur nach unbekannter Substanzen für die Platingefäfse einschliefst, fast vollständig eliminiert.

An der Untersuchung über die Empfindlichkeit der „Tetrafluoridreaktion“ auf Fluor und Kieselsäure beteiligten sich die Herren stud. W. Geibel, A. Martin, A. Schmuderer, G. Schwab, G. Surabekoff und K. Würth. Ich benütze diese Gelegenheit, den genannten Herren für die Sorgfalt und Gewissenhaftigkeit, mit der sie sich der Ausführung der Proben widmeten, meine besondere Anerkennung auszusprechen.

[1] Aufser diesen wurden bereits in früheren Jahren wiederholt gröfsere Serien von Proben ausgeführt, die sich indes wegen der abweichenden Versuchsbedingungen, unter denen damals gearbeitet wurde, nicht zum Vergleich mit den in neuerer Zeit angestellten eignen.

[2] Mit Tiegelgröfse IV (0.13 ccm) läfst sich natürlich ebenfalls mit grofser Schärfe der Kieselsäuregehalt in 0.5 mg Quarz nachweisen, doch ist das Manipulieren mit solch kleinen Gefäfsen weniger angenehm.

München, Anorg.-chem. Laboratorium der kgl. techn. Hochschule.

Bei der Redaktion eingegangen am 12. November 1903.

Über die Einwirkung von Ozon auf Wasserstoff.

Von

GEORG PICKEL.

Mit 1 Figur im Text.

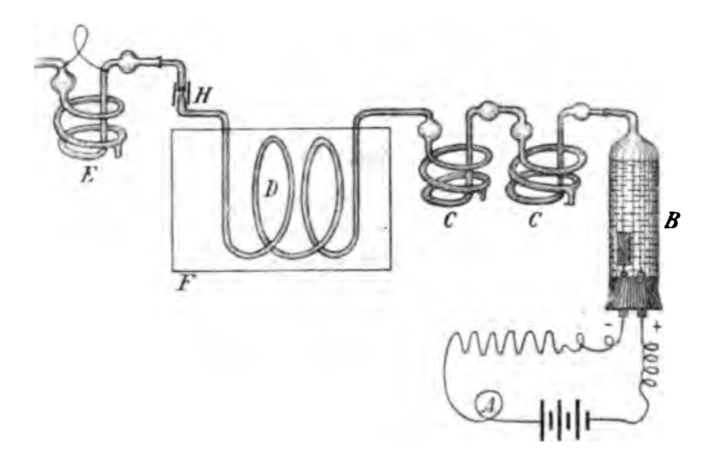
In einer kurzen Notiz in den Comptes Rendus vom Jahre 1879, Bd. 88. I, S. 50ff. bemerkt BERTHELOT, dafs bei der Einwirkung von stillen Entladungen auf Knallgas unter Anwendung von Spannungen, welche in Luft Funken von 7—8 cm Länge geben, keine Wasserbildung zu bemerken sei. Er drückt seine Verwunderung aus über die Trägheit des Wasserstoffs unter denselben Umständen, wo doch die Metalle, schweflige und arsenige Säure, Jod und Stickstoff sich mit Sauerstoff verbinden. Zweck der vorliegenden Untersuchung war festzustellen, ob Ozon mit Wasserstoff reagiere und bei welchen Temperaturen die Reaktion vor sich geht. Die unten angeführten Ergebnisse dürften genügen für den qualitativen Nachweis, dafs Ozon mit Wasserstoff schon unterhalb 100° C. reagiert und dafs also die Vereinigung des aktiven Sauerstoffs mit Wasserstoff schneller erfolgt als die Umlagerung in gewöhnlichen Sauerstoff.

Um die Gase für den Versuch gleich in molekularen Verhältnissen gemischt zu haben, wurde die elektrolytische Darstellung derselben gewählt. Da die Versuchsanordnung auch für die Untersuchung anderer Gasreaktionen zweckmäfsig erscheint, möge dieselbe kurz skizziert werden.

In der Entwicklungszelle *B* von ca. 20 cm Höhe und 7 cm Durchmesser wurde Schwefelsäure vom spez. Gewicht 1.18[1] mittels Bleielektroden unter Anwendung einer Stromstärke von ca. 0.9 Amp.

[1] Vergl. TARGETTI, Nuovo Cimento, Reihe 4, Bd. 10, S. 360—365.

und einer Spannung von 3—7 Volt an den Elektroden elektrolysiert. Der Strom wurde einer 72 Volt Batterie entnommen, unter Einschaltung eines geeigneten Widerstandes und eines Amperemeters *A*, wo die angezeigte Stromstärke zugleich das Maſs abgab für die in der Zeiteinheit entwickelte Gasmenge. Bei Anwendung von sehr kleinen Anoden aus Bleidraht von ca. 1 mm Durchmesser und 3 mm Länge, welche sich alsbald mit Bleisuperoxyd bedecken, wurde



der Sauerstoff bis zu 3 % ozonisiert. Das entwickelte ozonisierte Knallgas wurde in zwei Winklerschen Absorptionsschlangen *C C*, welche mit eingedampfter Schwefelsäure beschickt waren, getrocknet. Es gelangte hierauf in eine Glasschlange *D* von ca. 180 cm Rohrlänge, 6 mm Lumen und ca. 80 cm³ Inhalt. Dieselbe wurde in einem Bade *F* (zuerst wurde ein Paraffin-, dann ein Luftbad benutzt), erhitzt. Aus der Heizschlange wurde das Gas über eine Quecksilberdichtung bei *H* in eine mit konzentrierter Schwefelsäure beschickte Absorptionsröhre *E* übergeführt, in welcher das gebildete Wasser absorbiert und so zur Wägung gebracht wurde. Die Röhre wurde stets mit Luft gefüllt gewogen und zwar auf ca. $^1/_4$ mg genau. Alle Verbindungen der Apparatteile waren Schliffe, auſser der einen Quecksilberdichtung.

Die Versuche wurden nun so ausgeführt, daſs die Heizschlange zuerst auf ihre Trockenheit kontrolliert und darauf das ozonisierte Knallgas einige Zeit durchgeleitet und das während einer bezw. mehrerer Stunden gebildete Wasser bestimmt wurde. Es wurden eine groſse Anzahl Versuche bei verschiedenen Temperaturen, meist über 150°, ausgeführt. So ergaben z. B. drei Versuche bei 157° und

einer Gesamtdauer von 6 Stunden, welche direkt nacheinander ausgeführt wurden, als Mittelwert 1.80 mg Wasser pro Stunde; ebenso zwei andere Versuche bei 226° und einer Gesamtdauer von $7^1/_4$ Stunden je den Wert von 2 mg Wasser pro Stunde. Da aber bei diesen ersten Versuchen der Ozongehalt nicht gemessen wurde und zudem gering war, so sehe ich davon ab, die Zahlen hier ausführlich wiederzugeben. Eine letzte Reihe, welche gut definierte Zahlen bietet, möge in Tabellenform folgen.

Tabelle.

Temperatur in ° C.	Dauer in Stunden	Gewichtszunahme in mg	mg Wasser pro Stunde gebildet
174	2	8.9	4.45
22	$1^1/_4$	0.5	0.4
128	2	7.6	3.8
20	1	0.4	0.4
100	1	3.7	3.7
20	1	0.4	0.4
75—90	1	2.6	2.6
25	$1^1/_2$	0.7	0.44

Die Versuche bei Zimmertemperatur wurden eingeschaltet als Kontrolle. Die gröfsere Menge gebildeten Wassers (vgl. oben) entspricht der höheren Ozonisierung des Gases, da mit ganz kleiner Anode und ca. 6—7 Volt Elektrodenspannung gearbeitet wurde, während bei den früheren Versuchen die Anode gröfser war. Ferner wurde bei dieser Reihe wiederholt das Ozon titrimetrich mit *KJ* bestimmt und 2—3 % gefunden. So ergab z. B. eine Titration des Gases vor dem Eintritt in die Heizschlange 3.06 % Ozon, nach dem Austritt aus derselben 0.9 % Ozon. Die Stromstärke war 0.8 Amp., die Temperatur ca. 100°. Da 1 Amp. pro Stunde 335.4 mg Wasser zersetzt, also 0.8 Amp. 268.3 mg, so wären bei 2.5 % Ozongehalt des Knallgases ca. 6.7 mg Wasser erhältlich, falls alles Ozon mit Wasserstoff in Reaktion träte. Wie eben erwähnt, wurde bei einem Versuch ca. $^2/_3$ des Ozons zersetzt, was also 4.5 mg Wasser ergäbe. Da die bei 100° und 128° gefundenen Zahlen etwas kleiner sind, so dürfte wohl folgen, dafs nicht alles verschwundene Ozon mit Wasserstoff reagiert hat.

Es wurden die meisten Versuche bei höheren Temperaturen ausgeführt, da es anfangs, weil die Ozonmenge wohl zu geringer war,

den Anschein hatte, dafs eine Reaktion unterhalb ca. 150° nicht stattfinde. Die Zahlen der letzten Reihe dürften dies aber mit Sicherheit widerlegen.

Es war beabsichtigt, diese Reaktion auch quantitativ zu verfolgen und die Reaktionsordnung zu untersuchen, ob dieselbe etwa bimolekular nach der Formel $H_2 + O_3 = H_2O + O_2$ erfolge. Leider konnte dieses nicht mehr ausgeführt werden, da ich die Versuche äufserer Umstände halber abbrechen mufste, und so beschränke ich mich darauf, das gewonnene, mehr qualitative Resultat zur Kenntnis zu bringen. Zur quantitativen Verfolgung der Reaktion müfste vor allem eine konstante Ozonquelle mit guter Ozonausbeute geschaffen werden, da die kleinen Bleianoden, die zuletzt angewandt wurden, in ca. drei Stunden aufgebraucht, d. h. in Bleisuperoxyd, welches alsbald abgerissen wird, verwandelt waren.

Es bleibt mir noch die angenehme Pflicht, Herrn Prof. Nernst sowohl für die Anregung zu dieser Untersuchung, als auch für die stets eifrige Förderung derselben meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Göttingen, Institut für Physikalische Chemie, Juli 1903.

Bei der Redaktion eingegangen am 7. Dezember 1903.

Über einen Erhärtungsvorgang des Baryumsulfats.

(Vorläufige Mitteilung.)

Von

PAUL ROHLAND.

I.

In meiner Abhandlung „über die Hydratations- und Erhärtungsvorgänge[1] einiger Sulfate" war die Frage, welche von den Sulfaten der Metalle einer Hydratations- und Erhärtungsreaktion zugleich zugänglich sind, mit Hilfe der Phasenregel von GIBBS dahin beantwortet worden, dafs es diejenigen sind, welche einen mehrfachen, und zwar mehr als dreifachen Punkt aufweisen, welcher durch das gleichzeitige Vorhandensein von vier oder mehr Stoffformen gekennzeichnet ist, da an demselben im Gleichgewicht nebeneinander

hydratisches Salz, anhydridisches Salz, Lösung, Dampf

befindlich sein können, an welchem die Anzahl der Bestandteile mindestens $B = 2$, und die der Phasen $P = 4$ ist. Dieser mindestens vierfache Punkt ist durch eine bei bestimmter Temperatur vor sich gehende Umwandlungserscheinung charakterisiert[2] und liegt unweit der Umwandlungspunkte. Nur unterhalb derselben sind diese Sulfate zu einer Hydratations- und Erhärtungsreaktion befähigt; Baryumsulfat gehört nicht zu diesen Salzen.

Andererseits lassen meine Versuche und die daraus gezogenen Schlüsse über Hydratations- und Erhärtungsreaktionen überhaupt, welche — allerdings nicht immer — in einem ursächlichen Zu-

---

[1] *Z. anorg. Chem.* 35 (1903), 201.

Ich möchte hier noch hinzufügen, dafs zu der Reihe der dort angegebenen Sulfate und Doppelsulfate, ferner noch das Hartsalz, ein Gemisch von Sylvin und Kieserit, zu zählen ist. Der Umwandlungspunkt dieses Salzes liegt be 72°. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 1902, 1106.)

$$MgSO_4.KC.3H_2O \underset{}{\overset{72^\circ}{\rightleftarrows}} \underset{\text{Kieserit}}{MgSO_4.H_2O} + KCl + 2H_2O.$$

Unterhalb 72° ist Hartsalz zu einer Hydratations- und Erhärtungsreaktion befähigt. Chlorkalium ist für das Eintreten beider Reaktionen ohne Bedeutung; auch nicht für die Hydratationsgeschwindigkeit als etwaiger positiver Katalysator.

[2] *Ber. deutsch. chem. Ges.* 20 (1902), 4255.

sammenhang stehen, erkennen, dafs enge Beziehungen zwischen dem Betrage des Lösungsdruckes des sich hydratisierenden und erhärtenden Stoffes und seiner Hydratation- und Erhärtungsreaktion bestehen. Jeder sich hydratisierende und erhärtende Stoff mufs in Lösung gehen, ehe die Reaktion mit dem Wasser erfolgen kann. Die Hydratationsgeschwindigkeit ist um so gröfser, je gröfser der Lösungsdruck dem Wasser gegenüber ist; daher hat Löslichkeitsvermehrung durch Zusätze Vergröfserung der Hydratationsgeschwindigkeit, Löslichkeitsverminderung Verringerung dieses Wertes zur Folge; die eigentliche Hydratationsreaktion ist stets eine exothermische. Nach Überschreitung des Löslichkeitsproduktes des sich hydratisierenden Stoffes, beziehungsweise der verschiedenen Löslichkeitsprodukte, wie bei dem Portlandzement und den in der Natur vorkommenden hydraulischen Mörteln, den Trassen und Puzzuolanen erfolgt die kristallinische Abscheidung aus der übersättigten Lösung, welcher in der eigentlichen, lang andauernden Erhärtungsperiode eine gegenseitige Verwachsung und Verklammerung der Kristalle, welche auch etwaige, nicht hydratisierte Bestandteile — die inaktive Menge — umfafst, sich anschliefst. Alle diese Vorgänge sind notwendig, damit die erwünschte Verfestigung, die Erhärtung eines Stoffes, eintreten kann; es verdient noch hervorgehoben zu werden, dafs die Werte der Lösungstensionen von sich hydratisierenden und erhärtenden Stoffen relativ nicht grofs zu sein brauchen, wenn sie überhaupt nur nicht an der Nullgrenze stehen.

Letzteres ist aber nun tatsächlich in bezug auf das Baryumsulfat der Fall; Baryumsulfat ist wasserunlöslich. W. Ostwald fügt in seinen Grundlinien noch hinzu, dafs, da Baryum auf keine Weise in andere, zusammengesetztere Ionen übergehen kann, es auch kein Lösungsmittel gibt, welches Baryumsulfat in wässerigen Flüssigkeiten auflösbar machte; nur in einigen Stoffen, welche nicht ionisierend wirken, z. B. konzentrierter Schwefelsäure, ist es lösbar; Sätze, welche infolge einiger neuerdings gemachten Funde einer Modifikation bedürfen.

Aber diese beiden Tatsachen, die Nichtanwendbarkeit der Gibbsschen Phasenregel auf das Baryumsulfat in der oben gekennzeichneten Weise und seine Wasserunlöslichkeit lassen in Hinblick auf die Ursachen eines Hydratations- und Erhärtungsvorganges deutlich genug die Unmöglichkeit vor die Augen treten, es zu einer Hydratations- und Erhärtungsreaktion zu zwingen.

Die letztere Schwierigkeit, die Wasserunlöslichkeit des Baryum-

sulfats, ist nun allerdings durch eine neuerliche Untersuchung, wenigstens teilweise, gehoben worden. Die von J. Fraps[1] zu analytischen Zwecken unternommenen Versuche — da oft Baryum in Gegenwart von Aluminiumchlorid, Eisenchlorid, Magnesiumchlorid gefällt wird — ergaben die Löslichkeit des Bariumsulfats in diesen elektrolytischen Salzlösungen; und zwar ist sie in 10% Lösungen von Aluminiumchlorid am gröfsten, kleiner in Lösungen von Eisenchlorid, am kleinsten in solchen von Chlormagnesium; 175 mg Baryumsulfat lösen sich in einem Liter Aluminiumchloridlösung auf, 170 mg in einem Liter Eisenchloridlösung, nur 50 mg in einem Liter Magnesiumchloridlösung.[2]

Aufserdem möchte ich noch eine Salzlösung aufzählen, welche mit M. bezeichnet werden möge, und deren Lösungsvermögen für das Baryumsulfat etwa an das von Aluminiumchloridlösungen heranreicht.[3]

Demnach gibt es doch einen Stoff, welcher ionisierend wirkt und den Lösungsdruck des Baryumsulfats über die Nullgrenze hinaus bis in das Gebiet des Mefsbaren hineinsteigert: das Wasser unter Zusatz von einigen bestimmten Salzen. Die Löslichkeitsverhältnisse des Baryumsulfats scheinen denen des Calciumsulfats in Lösungen von Natriumchlorid, Natriumsulfat, Calciumchlorid, Magnesiumchlorid, Ammoniumchlorid analog zu sein, bei welchen unterhalb 37.5° die Löslichkeitskurven, welche die Beziehungen zwischen der gelösten Menge Gips und der Konzentration der Lösung von Natriumchlorid etc. ausdrücken, ein Maximum aufweisen. Im Gegensatz aber zur Erklärung der Löslichkeitsvermehrung des Gipses, bei welchem für die Fälle, welche mit der Theorie nicht im Einklang stehen, komplexe Ionenbildung vermutet worden ist, braucht eine solche bei dem Baryumsulfat wohl nicht angenommen zu werden.

II.

Wenn nun auch durch diese neuen Beobachtungen die Schwierigkeit, welche die Wasserunlöslichkeit des Baryumsulfats darbietet,

[1] *Amer. Chem. Journ.* 27 (1902), 288.

[2] Eine ältere Beobachtung (*Journ. prakt. Chem.* 77, 214) ist, dafs sich Schwerspat reichlich in Wasser, welches salpetersaures Ammoniak enthält, auflöst.

[3] Auf diese Versuche, welche hinsichtlich des Härtungsvorganges überhaupt theoretisch bedeutsam sind, werde ich in einer späteren Mitteilung zurückkommen, nachdem mein Verfahren den Patentschutz erhalten hat.

gehoben worden ist, so bleibt doch die andere Tatsache, die Nichtanwendbarkeit der Phasenregel von GIBBS in der eingangs gekennzeichneten Weise auf dasselbe bestehen, so dafs nur mit Hilfe der Mittel, mit welchen der Hydratations- und Erhärtungsvorgang des Calciumsulfats und ähnlicher Sulfate herbeigeführt wird, ein analoger Vorgang bei dem Baryumsulfat nicht erzielt werden kann.

Ein Ausweg konnte aber möglicherweise in der Kombination zweier Verfahren gefunden sein, nämlich einmal desjenigen, welchem der Gips seine Hydratation und Erhärtung zu verdanken hat, und ferner des Verfahrens, durch welches ein ganz anderer Stoff, das „wasserhaltige[1] Aluminiumsilikat, Kaolin in seiner reinsten Form der Zusammensetzung Al_2O_3, $2SiO_2$, $2H_2O$ entsprechend, einer Erhärtung zugeführt wird.

Diese Erwartung hat sich, wie die nachfolgenden Versuche es zeigten, bestätigt, zunächst in qualitativer Hinsicht; so fein wie möglich zerteilter Schwerspat, — da allgemein dem feiner verteilten Stoffe ein gröfserer Lösungsdruck zugeschrieben werden mufs, und letzterer auch für diesen Erhärtungsvorgang von Bedeutung ist — wurde mit der 10% Lösung eines der oben genannten Salze in derselben Weise wie Gips angerührt. Dadurch wird eine plastische Masse, in ähnlicher Art, wie es bei dem Anmachen des Kaolins mit Wasser geschieht, hergestellt, welche denn auch die übliche Plastizitätsprüfung[2] bestand, wenn auch nicht der Grad der Plastizität wie bei dem Aluminiumsilikat erreicht wurde. Dementsprechend

---

[1] Zweifellos ist H und O in anderer Verbindung, als wie sie durch die Formel H_2O ausgedrückt wird, im Kaolin enthalten; erst durch Erhitzen bei ziemlich hohen Temperaturen, etwa den Schmelzpunkt des Silbers 954° (bei sogen. Verglühen), tritt H und O in der Form von Wasser aus.

[2] Vergl. Dr. M. STÖRMER, Untersuchungsmethoden der in der Tonindustrie gebrauchten Materialien u. s. w., CRAZ und GERLACH, Freiberg. Es ist bemerkenswert, dafs es bis jetzt wenigstens ganz zuverlässige Plastizitätsmesser noch nicht gibt, und man sich meistens mit den daselbst angegebenen, etwas rohen Methoden begnügt. Andererseits ist, worauf ich schon hingewiesen habe (*Z. anorg. Chem.* 31 (1902), 158) eine präzise Fassung des Begriffes der Plastizität und eine Erklärung des Vorganges bei dem Plastizitätseintritt noch nicht geglückt; SEGER (Gesammelte Schriften), welcher sich am meisten mit diesem Thema beschäftigt hat, ist der Ansicht, dafs die Plastizität durch die Anlagerung der einzelnen Moleküle und Atome untereinander bedingt wird und zu der Art der molekularen Anlagerung und der Form der kleinsten Stoffteilchen in Beziehung steht. (*Tonindustriezeitung* 1877, Nr. 37). Tatsächlich ist die Plastizität durch die Bildsamkeit und ferner die Schwindungsfähigkeit bei dem Trocknen im wesentlichen charakterisiert.

betrug die Wasseraufnahme, welche zur Herstellung der Plastizität notwendig war, ungefähr 12—13%, der Gehalt an einem der obigen Salze 1.1—1.4%. Ferner wurde konstatiert, daſs nach 48-stündigem Trocknen an der Luft unter geringfügiger Schwindung der Wasserverlust ca. 10% ausmachte, und nach 2½-stündigem schwachen Erhitzen und einstündigem Erhitzen bei ungefähr 580°, — die Temperaturmessung geschah mit Hilfe von Segerkegeln — bei Segerkegel 022 2.74% war. An einer anderen Probe wurde bei annähernd derselben Wasseraufnahme sogleich der Gesamtverlust nach dem Erhitzen binnen derselben Zeit und bei den gleichen Temperaturen festgestellt; er betrug bei nunmehriger Gewichtskonstanz 11.64%.

Die quantitativen Versuche, welche mit Aluminiumchlorid und der mit M bezeichneten Substanz angestellt wurden, hatten folgendes Ergebnis; das in Gestalt einer abgeplatteten Kugel geformte Objekt hatte einen Wassergehalt von 13,35% und einen Gehalt von 1.335% an Aluminiumchlorid; nach 16-stündigem Trocknen an der Luft betrug der Stoffverlust 5.064%, nach vierstündigem schwachen Erhitzen und zweistündigem Erhitzen bei ca. 580° in einem mit Schwerspat gefüttertem Platintiegel 6.34%, nach abermaligem fünfstündigem Erhitzen bei derselben Temperatur 0.07%; alsdann blieb das Gewicht konstant. Der Gesamtverlust (Schwindung) betrug demnach wiederum 11.47%.

Ein zweiter Versuch ergab folgendes Resultat: Der Wassergehalt der geformten Kugel war 13.66%, Gehalt an Aluminiumchlorid 1.366%; nach dem Trocknen an der Luft, schwachen und starken Erhitzen, welches in derselben Weise wie vorher ausgeführt wurde, war der Gesamtstoffverlust 11.63%. Ähnliche Ergebnisse wurden stets erzielt.

Bei den Versuchen mit der Substanz M war der Substanzverlust nach dem Trocknen und Erhitzen etwas geringer; die geformten Objekte nahmen bis zum Eintritt der Plastizität wiederum 12—13% von der 10% Lösung der Substanz M auf, so daſs der Gehalt an derselben 1.21—1.36% betrug; der gesamte Stoffverlust war 10.66% und 11.03% nach dem Trocknen und „Brennen“.

Nach zwei bis dreitägiger Lagerung an der Luft wurde an den gebrannten Stücken eine Härtebestimmung, mit Hilfe der mineralogischen Härteskala, ausgeführt; die Härte derselben war etwa

2.5, ein Härtegrad, welcher zwischen dem des Dihydrates des Gipses, gleich 2, und dem des natürlichen Schwerspats, gleich 3, liegt.[1]

III.

Über die Ursachen des Erhärtungsvorganges des Baryumsulfats und die Gesetzmäfsigkeiten, welchen er unterliegt, können einstweilen nur Vermutungen ausgesprochen werden, welche indessen vielleicht auch einiges Licht auf den ähnlichen und scheinbar wohlbekannten Erhärtungsvorgang des Aluminiumsilikats zu werfen imstande sind.

Nun ist zunächst die Frage der Erörterung wert, ob einige nebenher verlaufende Reaktionen für den Erhärtungsvorgang des Baryumsulfats von Bedeutung sein können. In bezug auf das Aluminiumchlorid ist bereits seine hydrolytische Spaltung gemäfs dem Schema:

$$AlCl_3 + 3H_2O = 3HCl + Al(OH)_3$$

in Betracht zu ziehen, ferner eine pyrochemische Reaktion:

$$2AlCl_3 + 3BaSO_4 \longrightarrow Al_2(SO_4)_3 + BaCl_2,$$

endlich seine schon bei 200° etwa beginnende gröfsere Flüchtigkeit. Bei dem Magnesiumchlorid und dem Eisenchlorid wurde nur der entsprechende pyrochemische Vorgang, bei letzterem noch seine Reduktion zu Eisenoxyd und bei stark reduzierend wirkenden Fluorgasen zu Oxydul zu berücksichtigen sein.

Es ist indessen noch nicht mit Sicherheit festgestellt, ob und welchen Einflufs diese pyrochemischen Reaktionen bei ihrer Verschiedenartigkeit und den geringen Mengen der an den Umwandlungen teilnehmenden Stoffe auf den Erhärtungsvorgang gewinnen können. Wahrscheinlich ist aber, dafs die zugesetzten Salze mit dem Baryumsulfat pyrochemisch reagieren; es erhebt sich dann die Frage, ob als Ursache des Erhärtungsvorganges die Neubildung einer Doppelverbindung oder die Entstehung einer festen Lösung mit dem Baryumsulfat angesehen werden mufs. Nach den Resultaten meiner Untersuchungen über einen anderen erhärtenden Stoff, den

[1] Die rein technischen Bestimmungen der Druck- und Zugfestigkeit, welche an auf dieselbe Weise hergestellten Probekörpern ausgeführt wurden, werde ich an anderer Stelle (Tonindustriezeitung) publizieren.

Portlandzement[1], bei welchem das nicht gebundene Calciumoxyd bezw. Hydroxyd eine feste Lösung mit seinen siliciumhaltigen Bestandteilen bildet, ist der letzterwähnte Vorgang der wahrscheinlichere.

Ferner bietet der durch viele Versuche gelieferte Gegenbeweis dafür, daſs Baryumsulfat, statt mit den erwähnten Salzlösungen mit Wasser allein oder mit Salzlösungen, denen gegenüber die Lösungstension des Baryumsulfats gleich Null ist, in Verbindung gebracht und in der oben beschriebenen Weise behandelt, nicht die geringste Spur einer Erhärtung zeigt, einigen Anhalt; es muſs daraus abgeleitet werden, daſs wie bei den anderen Hydratations- und Erhärtungsvorgängen der Lösungsdruck des erhärtenden Stoffes dem Wasser und bestimmten, elektrolytischen Salzlösungen gegenüber auch hier eine Rolle spielt. Der erhärtende Stoff muſs vorher einen bestimmten Betrag des Lösungsdruckes, jedenfalls über den Nullwert hinaus, erreicht haben, wenn später während längeren Erhitzens bei konstanter Temperatur ein Härtungsvorgang erfolgen soll. Es liegt auch bei letzterem die mit der früher erwähnten[2] korrespondierende Regelmäſsigkeit vor, welche sich dahin ausdrücken läſst, daſs eine, wenn auch geringe Lösung des erhärtenden Stoffes eintreten muſs, ehe ein Erhärtungsvorgang erfolgen kann.

Derselbe findet hier aber nicht, wie bei dem mit einer Hydratationsreaktion verbundenen Härtungsprozeſs der beiden diesem ohne weiteres zugänglichen Modifikationen des Calciumsulfats (Stuck- und Estrichgips) oder der hydraulischen Stoffe, der Romanzemente, Puzzuolane und Portland-Zemente bei gewöhnlicher, sondern bei gesteigerter Temperatur statt; er besteht im Gegensatz zu diesen Vorgängen in einer vollständigen Deshydratisierung des erhärtenden Stoffes, an welche sich infolge pyrochemischer Reaktionen die Bildung einer festen Lösung des zugesetzten Stoffes mit dem Baryumsulfat schlieſst.

Im Anschluſs hieran erhebt sich nunmehr die Frage, ob der Härtungsvorgang des Aluminiumsilikates (Kaolin) allein auf seine Deshydratisierung — das hygroskopische Wasser, welches aber

---

[1] Der Portlandzement vom physikalisch-chemischen Standpunkte. Quandt und Händel, Leipzig 1903.

[2] *Z. anorg. Chem.* **35** (1903), 199.

besser kolloidales genannt werden sollte, entweicht unter normalen Bedingungen bei 100°, während das sog. „Hydrat" oder „Konstitutionswasser" erst zwischen 900—1000°, etwa bei Segerkegel 010 vertrieben wird — mit völlig zureichendem Grunde zurückgeführt werden kann, und nicht vielmehr auch hierbei noch nicht beachtete pyrochemische Vorgänge, vielleicht intramolekulare Veränderungen des Aluminiumsilikats ihm zu Grunde liegen.

Stuttgart, I. chem. Institut d. Technischen Hochschule.

Bei der Redaktion eingegangen am 11. Dezember 1903.

Über die Darstellung zweier Natriumferrisulfate.

Von

ANTON SKRABAL.

Wird die Lösung von 50 g Ferrisulfat, welche vorher mit 10 ccm verdünnter Schwefelsäure (1 : 6) versetzt wurde, im Wasserbade mit 300 g Glaubersalz allmählich erhitzt, so verschwindet nach und nach die dunkle Färbung des hydrolytisch gespaltenen Ferrisulfats, um einer helleren Platz zu machen. Gleichzeitig fällt ein gelblichweifses Salz. Nachdem eine reichliche Ausscheidung des letzteren erfolgt ist, läfst man über Nacht erkalten, setzt zu dem Kristallbrei, um das ausgeschiedene Glaubersalz rasch in Lösung zu bringen, eine grofse Menge Wasser und saugt das gelblichweifse Salz von seiner Mutterlauge ab, wäscht es ganz wenig mit kaltem Wasser, dann mit Alkohol, endlich mit Äther und trocknet es zwischen Filtrierpapier.

Zur Analyse wurde eine Probe in Salzsäure gelöst, das Eisen mit Ammoniak zweimal gefällt, geglüht und als Fe_2O_3 gewogen. Die vereinigten Filtrate wurden angesäuert, mit Chlorbaryum die Schwefelsäure als $BaSO_4$ gefällt und gewogen. In einem anderen Teil der Probe wurde das Eisen wieder mit Ammoniak gefällt und im Filtrat die Bestimmung des Natriums als Sulfat vorgenommen. In einer dritten Probe erfolgte die direkte Bestimmung des Wassers durch Glühen mit Bleioxyd im Rohre und Auffangen des Wassers im Chlorkalziumröhrchen. Die Analyse ergab die Zusammensetzung: $2\,Na_2O.Fe_2O_3.4\,SO_3.7\,H_2O$.

	Gefunden in %:			Berechnet in %:
Na_2O	—	17.0	—	1 00
Fe_2O_3	21.6	21.7	—	21.88
SO_3	43.6	—	—	43.85
H_2O	—	—	17.5	17.26

Das Salz ist daher ein basisches und käme ihm die Konstitutionsformel

$$Fe\begin{cases}SO_4Na\\SO_4Na\\OH\end{cases} + 3H_2O$$

zu. Es ist mikrokristallinisch, weifs mit einem Stich ins Strohgelbe und seidenglänzend, was sehr schön bei einer in Wasser aufgeschlämmten Probe zu beobachten ist. In Wasser löst es sich nur langsam unter Zersetzung. Das Salz ist in bezug auf seine Zusammensetzung identisch mit dem in Chile, Mina de la Compania bei Sierra Gorda, Provinz Tocapilla, natürlich vorkommenden Sideronatrit (RAIMONDI)[1].

Werden 100 g Glaubersalz im Wasserbad bis zum Zerfliefsen erhitzt, hierauf mit einer Lösung von 10 g Ferrisulfat und 15 ccm konzentrierte Schwefelsäure versetzt, so wird bei weiterem Erhitzen die Flüssigkeit immer lichter, endlich unter Fällung eines weifsen Salzes farblos. Man läfst hierauf erkalten, versetzt mit viel Wasser und saugt vom Niederschlag ab. Letzterer wird mit verdünnter Schwefelsäure, dann mit Schwefelsäure angesäuertem Alkohol, hierauf mit absolutem Alkohol und schliefslich mit Äther gewaschen und zwischen Filtrierpapier getrocknet. Zur Analyse wurde wie oben verfahren. Das Salz hat die empirische Zusammensetzung: $3Na_2O.Fe_2O_3.6SO_3.6H_2O$.

	Gefunden in %:			Berechnet in %:
Na_2O	—	20.2	—	19.93
Fe_2O_3	17.3	17.0	—	17.10
SO_3	51.4	—	—	51.40
H_2O	—	—	11.4	11.57

Die Konstitutionsformel wäre daher:

$$Fe\equiv(SO_4Na)_3 + 3H_2O.$$

Das Salz ist mikrokristallinisch und von rein weifser Farbe. Es löst sich in Wasser nur langsam unter Zersetzung. Ein natürlich vorkommendes Salz von derselben Zusammensetzung und ein

[1] RAIMONDI, Minéraux du Pérou, Paris 1878.
Ref.: *Zeitschr. f. Kristallog.* 6 (1882), 633.
GENTH, *Zeitschr. f. Kristallog.* 18 (1891), 585.

Begleiter des Sideronatrits ist FRENZELS Gordait[1] oder MACKINTOSHS Ferronatrit[2], welch letzterer Bezeichnung die Priorität gebührt.

Versuche, die beiden Salze aus Lösungen von Natriumsulfat umzukristallisieren, um zum Zwecke der morphologischen Untersuchung Kristalle zu erhalten, sind im Gange.

Es erübrigt mir noch, dem Leiter unseres Laboratoriums, Herrn Professor Dr. G. VORTMANN, für seine Unterstützung meinen Dank zu sagen.

[1] TSCHERMAKS *Miner. u. petrogr. Mittlg.* 11 (1890), 218; *Zeitschr. f. Kristallog.* 18 (1891), 595.

[2] *Am. Journ. Soc.* [3] 38 (1889), 244. — GENTH, *Zeitschr. f. Kristallog.* 18 (189), 5891.

Wien, Labor. f. analyt. Chemie an der k. k. techn. Hochschule, im November 1903.

Bei der Redaktion eingegangen am 28. November 903.

Saure Sulfate der seltenen Erden. (Erdschwefelsäuren.)

Von

BOHUSLAV BRAUNER und JAN PICEK.

(Mitgeteilt von Prof. BRAUNER.)

Erster Teil: Darstellung und Eigenschaften der Erdschwefelsäuren.

Historische Einleitung.

Das sauere Sulfat des dreiwertigen Ceriums wurde zuerst von WYROUBOFF[1] im Jahre 1890 beschrieben. Er löste das wasserhaltige oder wasserfreie Cerosulfat in konzentrierter Schwefelsäure in der Hitze auf und beim Verdampfen der überschüssigen Säure schieden sich aus der Lösung kleine, glänzende, durchsichtige Nadeln aus. Als das Verdampfen so weit fortgesetzt wurde, bis keine Dämpfe von Schwefelsäureanhydrid sich entwickelten — wobei aber die Zersetzungstemperatur des sauren Salzes nicht erreicht werden durfte —, erhielt er eine kristallische Masse, welcher nach unseren Ansichten die Formel eines sauren Sulfats: $Ce_2(SO_4)_3.3H_2SO_4$ oder $CeH_3(SO_4)_3$ zukommt.

Herr WYROUBOFF hält dieses Salz für einen Beweis der Zweiwertigkeit des Ceriums und gibt demselben die Formel $Ce''SO_4.H_2SO_4$($Ce = 94$), da, wie er behauptet, kein dreiwertiges Element ein saueres Sulfat liefert. Herr WYROUBOFF übersah die Tatsache, dafs auch das Aluminium ein saures Sulfat liefert, dem[2] die Zusammensetzung $Al_2(SO_4)_3.H_2SO_4$ zukommt. Da das Aluminium als das Glied der dritten Gruppe und der dritten, also unpaaren Reihe des periodischen Systems, gleich den übrigen Gliedern dieser

[1] WYROUBOFF, *Bull. Soc. Chim.* [3] 2, 745—747.

[2] Nach GMELIN-KRAUTS Handbuch II, 1, S. 658.

Untergruppe: Al, Ga, In, Tl, ein schwach basisches Element ist, so ist die Bildung eines derartigen „unvollständig, das ist zu $^1/_3$-sauren" Sulfats begreiflich. Einen analogen Fall findet man, wie wir weiter unten zeigen werden, auch beim schwach basischen, vierwertigen Thorium, dessen saures Sulfat nur die Hälfte derjenigen Schwefelsäuremenge enthält, die ein normalsaures Sulfat besitzen sollte. Dagegen sind die dreiwertigen Elemente der seltenen Erden, als Glieder der paaren Reihen des periodischen Systems, stärker basisch und es ist begreiflich, dafs dieselben normale, vollständig gesättigte saure Sulfate bilden.

Einige Jahre nach dem Erscheinen der Arbeit WYROUBOFFS aus dem Jahre 1890 wurden weitere saure Sulfate von unzweifelhaft dreiwertigen Elementen entdeckt. So beschrieb RECOURA[3] die erste Chromschwefelsäure $Cr_2(SO_4)_3.H_2SO_4.11H_2O$, also das zu $^1/_3$ gesättigte saure Sulfat, und später[4] noch zwei weitere Verbindungen: $Cr_2(SO_4)_3.2H_2SO_4$ und $Cr_2(SO_4)_3.3H_2SO_4$, das sind Sulfate, von denen das eine zu $^2/_3$, das andere vollständig gesättigt ist und dieselbe Zusammensetzung besitzt, wie die sauren Sulfate der seltenen Erden. Im Jahre 1902 beschrieb RECOURA[5] die Ferrischwefelsäure $Fe_2(SO_4)_3.H_2SO_4.8H_2O$, also ein $^1/_3$-saures Sulfat und vor kurzem stellte BAUD[6] ein ähnliches saures Sulfat des Aluminiums: $Al_2(SO_4)_3.H_2SO_4.3H_2O$ dar. Es sind hier weiter noch die von ADIE[7] bereiteten sauren Sulfate des dreiwertigen Wismuts anzuführen, welche die Zusammensetzung $Bi_2(SO_4)_3.H_2SO_4$ mit verschiedenem Wassergehalt besitzen. Sie sind besonders aus dem Grunde interessant, als das Wismut mit den Elementen der seltenen Erden isomorph ist. (BODMAN 1898, 1901, URBAIN 1902.)

Es ist fraglich, ob diese Argumente Herrn WYROUBOFF davon überzeugen werden, dafs auch die drei- ja sogar auch vierwertigen Elemente (er selbst betrachtet das Thorium für zweiwertig) saure Sulfate bilden können. Dieser Forscher erklärte[8] vor kurzem, dafs die physikalischen Argumente, auf Grund derer alle übrigen Chemiker das Cerium als drei- und vierwertig mit den Oxyden Ce_2O_3 und Ce_2O_4 und dem Atomgewicht Ce = 140.25 und alle seltenen

[3] RECOURA, *Compt. rend.* **114** (1892), 477.
[4] RECOURA, *Compt. rend.* **116** (1893), 1367.
[5] RECOURA, *Compt. rend.* **135**, 163.
[6] BAUD, *Compt. rend.* **137**, 492—494.
[7] ADIE, *Proc. Chem. Soc.* **15** (1899), 226.
[8] WYROUBOFF und VERNEUIL, La chimie de terres rares, Paris 1903.

Erden als Trioxyde R_2O_3 betrachten, für ihn nicht mafsgebend seien; da er aber auch die auf das periodische System basierten chemischen Argumente nicht anerkennt, so erscheinen wohl alle Versuche, ihn von der Unhaltbarkeit seines exklusiven Standpunktes zu überzeugen, vergeblich.

Darüber, dafs es Herrn Picek und mir gelungen ist, die sauren Sulfate von Ce, La, Pr, Nd, Sm und Y nach einer neuen Methode darzustellen, habe ich die erste Mitteilung am 3. Januar 1902 bei Gelegenheit der Naturforscherversammlung in St. Petersburg gemacht und ich berufe mich darauf in meiner Abhandlung „Über die Stellung der Elemente der seltenen Erden im periodischen System von Mendelejeff,[9] mit Rücksicht darauf, dafs Herr Matignon[10] am 17. März 1902 saure Sulfate des Praseodyms und Neodyms beschrieben hat. Hiermit beabsichtige ich keinen Prioritätsstreit einzugehen, sondern will nur beweisen, dafs unsere vorliegende Arbeit unabhängig von der des Herrn Matignon ausgeführt wurde. Man wird sich überzeugen, dafs das Thema unserer Arbeit weiter ist, die Methoden neu und die Resultate genauer sind.

Herr Matignon läfst das saure Sulfat durch Erkalten einer heifsen Lösung in konzentrierter Schwefelsäure auskristallisieren, die ausgeschiedenen Kristalle werden auf Asbest abfiltriert, vom gröfsten Teil der Mutterlauge durch Absaugen befreit und endlich noch auf einer Platte von porösem Porzellan ohne Zutritt der Luftfeuchtigkeit abgeprefst. Er sagt aber ausdrücklich, dafs sich dadurch die Kristalle des sauren Sulfats von der mechanisch beigemengten Schwefelsäure, aus welcher sie auskristallisierten, kaum vollständig befreien lassen. Dies beweist in der Tat auch das Resultat der Analyse des sauren Praseodymsulfats, welches beim Übergang in das normale Sulfat durch Erhitzen auf 400—500° 34.06 % verlieren sollte, während Herr Matignon 35.9—36.1 %, also um volle 2 % mehr freie Schwefelsäure findet. Auch die übrigen analytischen Data sind sehr dürftig.

Neue Methode zur Darstellung der reinen sauren Sulfate.

Es wurde zunächst versucht, das saure Sulfat des Ceriums nach der ursprünglichen Methode von Wyrouboff darzustellen. Bei

---

[9] Brauner, *Z. anorg. Chem.* **32** (1902), 8.

[10] Matignon, *Compt. rend.* **134**, 657—660.

der Digestion von Cerosulfat mit konzentrierter Schwefelsäure fanden wir, dafs es nicht gelingt 4.5 Teile Sulfat in 100 Teilen konzentrierter Schwefelsäure aufzulösen, denn es blieb bei anhaltendem Erhitzen von 1.12 g Cerosulfat mit 25 g konzentrierter Schwefelsäure etwas unterhalb des Siedepunktes der Schwefelsäure ein bedeutender Teil des Salzes ungelöst. Beim Erkalten der abgegossenen klaren, heifsen Lösung scheiden sich aus derselben nadelförmige Kriställchen des sauren Sulfats aus.

Dieses Salz wurde behufs Abtreibens der überschüssigen freien Schwefelsäure längere Zeit im Thermostat auf die niedrigste Temperatur erhitzt, bei welcher sich eben noch die Schwefelsäure verflüchtigte und zwar so lange, bis keine weiteren Schwefelsäuredämpfe sich entwickelten. Wir fanden dabei, dafs die Temperatur, bei welcher das saure Sulfat sich zu zersetzen beginnt, tief unter dem Siedepunkt der Schwefelsäure liegt. Aus den weiter unten mitgeteilten speziellen Versuchen ergibt sich, dafs sich die sauren Erdsulfate bei 180° zu zersetzen beginnen. Beim Siedepunkt der Schwefelsäure (nach Marignac 338°, nach Knietsch 317°) wird das saure Sulfat schon zum gröfsten Teil zersetzt.

In dem durch Vertreiben der Schwefelsäure bei der möglichst niedrigen, zwischen 200—300° liegenden Temperatur erhaltenen Präparate wurde durch Titrieren seiner wässerigen Lösung mittels *n*/10-Natronhydrat die Menge der durch Hydrolyse des sauren Salzes entstandenen freien aber ursprünglich „halbgebundenen“ Schwefelsäure bestimmt. Es wurde nur 0.5 % der freien Säure gefunden, während das Salz $Ce_2(SO_4)_3.3H_2SO_4$ bei der Hydrolyse 34.1 % freie Schwefelsäure liefern soll.

Aus diesem und anderen ähnlichen nicht näher angeführten Versuchen geht klar hervor, dafs die überschüssige, freie, die Kristalle des sauren Sulfats benetzende Schwefelsäure bei gewöhnlichem Luftdruck nicht ausgetrieben werden kann, ohne dafs sich dabei das saure Sulfat zersetzt. Es mufs auf einer zufälligen Übereinstimmung der Versuchsbedingungen beruht haben, wenn es Herrn Wyrouboff gelungen ist, ein annähernd reines saures Sulfat des Ceriums darzustellen.

Wir suchten deshalb ein anderes Mittel, um die freie Schwefelsäure aus den sauren Salzen zu entfernen. Das Prinzip unserer Methode beruht darin, dafs durch eine sehr bedeutende Erniedrigung des Druckes der Siedepunkt der Schwefelsäure bedeutend erniedrigt werden kann. Wir vertrieben deshalb die überschüssige, freie

Schwefelsäure aus ihrem Gemische mit den sauren Sulfaten im höchsten, mittels der Quecksilberluftpumpe von SPRENGEL erreichbaren Vakuum und fanden, dafs sich dabei die freie Schwefelsäure bei einer Temperatur vollständig vertreiben läfst, bei welcher noch nicht die geringste Zersetzung der sauren Sulfate stattfindet.

Was die niedrigste Temperatur anbelangt, bei welcher die käufliche konzentrierte Schwefelsäure von 94—96 % im Vakuum in Dampfform übergeht, so ist es mir nicht gelungen in der Literatur die betreffenden Daten aufzufinden. KNIETSCH[11] gibt für Schwefelsäuren von 89.2—98.6 % zwischen 20—100° als Dampfdruck 0 mm an, für eine Säure von 89.23 % bei 100° 1 mm. In der Abhandlung REGNAULTS[12] aus dem Jahre 1845, auf welche Herr KNIETSCH (l. c.) verweist, ist nur die Dampftension verdünnter Schwefelsäuren von der Maximalkonzentration $H_2SO_4 + H_2O(SO_3 + 2HO)$ angegeben.

Als wir die konzentrierte Schwefelsäure (von 94—96 %) in einem mit Phosphorpentoxyd vollständig getrockneten SPRENGEL-Vakuum erhitzten, fanden wir, dafs sich dieselbe schon etwas oberhalb 100°, obwohl nur langsam, destillieren läfst. Bei 130° liefs sich die Schwefelsäure schon etwas rascher abdestillieren und zwar in einer 0.1 und darüber per Stunde betragenden Menge. Dies ist eine für unsere Versuche hinreichende Geschwindigkeit und dabei findet das Abdestillieren der freien Schwefelsäure nach einigen Stunden so vollständig statt, dafs dabei saure Sulfate von ganz normaler Zusammensetzung, welche die Schwefelsäure in keiner anderen, als der sogenannten „halbgebundenen" Form enthielten, hinterblieben. Auf diese Weise ist es uns gelungen bei einer Temperatur zu arbeiten, welche um zirka 200° niedriger war als der Siedepunkt der reinen Säure bei gewöhnlichem atmosphärischen Druck und offenbar auch als die Temperatur, bei welcher WYROUBOFF arbeitete, und, da sich die sauren Sulfate erst bei 180° zu zersetzen beginnen, so konnten wir dieselben volle 50° unterhalb ihrer Zersetzungstemperatur, unter Ausschlufs jeder Spur von Luftfeuchtigkeit, darstellen.

Wir arbeiteten wie folgt. Das normale Erdsulfat wurde fein zerrieben und in heifse konzentrierte Schwefelsäure in einer Platinschale eingetragen. Nach längerer Digestion und Absetzen des unlöslichen Teiles wurde die klare, heifse Lösung in eine andere Platinschale abgegossen. Beim Erkalten scheiden sich aus der Lösung

[11] KNIETSCH, *Ber. deutsch. chem Ges.* **33** (1901), 4112.
[12] REGNAULT, *Ann. chim. phys.* [3] 15, 129—236.

glänzende Nadeln des sauren Sulfats aus und die weitere Menge desselben wurde durch Konzentrieren der Mutterlauge dargestellt.

Später wurde zu demselben Zwecke eine vorteilhaftere Methode verwendet. Das normale wasserfreie Sulfat wurde in der geringsten Menge Eiswasser gelöst und die Lösung mit einer großen Menge konzentrierter Schwefelsäure versetzt. Es scheiden sich dabei gewöhnlich sofort Nadeln des sauren Salzes aus, doch ist ihnen zuweilen noch etwas Hydrat des normalen Salzes, welches in Schwefelsäure weniger leicht löslich ist als in Wasser, beigemengt. Durch Erhitzen wird dieses feinverteilte Hydrat leicht in das saure Salz übergeführt und dieses löst sich leicht in überschüssiger, heißer Schwefelsäure, besonders wenn dieselbe nicht das Maximum ihrer Konzentration besitzt. Wird die Schwefelsäure durch weiteres Eindampfen konzentrierter, so scheidet sich das saure Sulfat schon in der Wärme zum Teil aus, fast vollständig aber beim Erkalten, da es sich in kalter Säure nur wenig löst.

Bei Sulfaten, die in kaltem Wasser nur wenig löslich sind, digeriert man das wasserhaltige Sulfat mit konzentrierter Schwefelsäure so lange, bis es zum größten Teil in das saure Salz übergeht, gießt die heiße Säure von dem unlöslichen Bodensatz zum größten Teile ab, fügt zum Rückstand tropfenweise und unter Umrühren Wasser hinzu, wobei ein Moment eintritt, wo sich in dem siedend heißen Gemisch alles klar löst. In diesem Augenblick gießt man die früher abgegossene, noch heiße Mutterlauge in die Schale zurück und erhält beim Erkalten prachtvolle Nadeln des sauren Salzes.

Der ausgeschiedene, aus Kristallnadeln bestehende Brei wurde auf einer runden, mit sehr feinen Öffnungen perforierten Platinplatte, in welche senkrecht in der Mitte ein starker Platindraht eingelassen war, dessen spiralförmiges Ende dazu bestimmt war, die Vorrichtung im Halse eines Glastrichters festzuhalten, abfiltriert, mit reiner Schwefelsäure nachgewaschen, rasch abgesaugt und ohne Verzug in ein gewogenes Platinschiffchen und mit diesem in die Röhre des Vakuumapparates gebracht.

In die Mitte eines ein vierseitiges Prisma vorstellenden Ofens aus Asbestpappe wurden seiner Länge nach, knapp nebeneinander zwei Glasröhren von dem gleichen Kaliber von 15 mm gebracht. Die erste, zum Erhitzen der Sulfate dienende Röhre war an dem einen Ende zugeschmolzen. In das andere, offene Ende wurde eine Röhre von der Form ‾|_|‾ eingeschliffen, welche zum Sammeln der entweichenden, überschüssigen Schwefelsäure diente. Die Schliff-

stelle wurde mit geschmolzenem Paraffin gedichtet und mit Wasser gekühlt, so dafs auch bei höheren Temperaturen das höchste mit der Quecksilberpumpe erreichbare Vakuum erhalten werden konnte. Das andere Ende der gebogenen Röhre wurde mit einer Phosphorpentoxyd enthaltenden Röhre und durch diese mit der SPRENGEL-Pumpe verbunden. Der ganze Apparat besafs keine Kautschukverbindungen, sondern es war überall Glas mit Glas aneinander gelötet. In die benachbarte, zweite Glasröhre wurde ein Thermometer horizontal und zwar so befestigt, dafs seine Kugel der Wärmequelle gegenüber eine ganz analoge Stellung annahm, wie das Platinschiffchen mit dem sauren Sulfat in der ersten Röhre und mithin das Thermometer auch die Temperatur der letzteren angab.

Es wurde zunächst mit Hilfe einer Luftpumpe von FLEUSS-GERYK bis auf einige Zehntel mm vorgepumpt und der Apparat dann bis zum höchsten erreichbaren Vakuum mit der SPRENGEL-Pumpe evakuiert. Dabei wurde das saure Sulfat auf 130° erhitzt, bis keine freie Schwefelsäure mehr entwich und das in einem gut schliefsenden Wägerohr (die sauren Erdsulfate sind sehr hygroskopisch) gewogene Platinschiffchen mit dem Sulfat bei wiederholtem Erhitzen Gewichtskonstanz zeigte. Es wurde gefunden, dafs auf diese Weise die sämtliche freie Schwefelsäure sich entfernen läfst und saure Sulfate von ganz normaler Zusammensetzung erhalten werden können.

Die Analyse der sauren Sulfate wurde wie folgt ausgeführt. Das im Platinschiffchen befindliche gewogene saure Salz wurde in Wasser gelöst, die erhaltene wässerige Lösung in zwei ungleiche Teile geteilt und beide Teile wurden genau gewogen. In dem einen Teile, das ungefähr $^3/_4$ der ganzen Lösung repräsentierte, wurde das Element der seltenen Erde mit Ammoniumoxalat als Oxalat gefällt, dasselbe durch Glühen in das Oxyd übergeführt und gewogen. Wurde dabei, wie beim Cer und Prasеodym, das höhere Oxyd erhalten, so wurde aus seinem Gewicht dasjenige des Oxyds R_2O_3 berechnet. Im Filtrate vom Erdoxalat wurde die Schwefelsäure als Baryumsulfat gefällt und dieses nach dem Glühen von aus mitgefälltem Baryumoxalat gebildetem Baryumkarbonat durch Abdampfen mit etwas verdünnter Salzsäure und Auslaugen mit Wasser befreit. Aus dem Gewicht des reinen Baryumsulfats wurde die Gesamtmenge der gebundenen und „halbgebundenen“ Schwefelsäure (als SO_3) berechnet.

In dem anderen, etwa $^1/_4$ der ursprünglichen Lösung betragenden

Teile wurde die Menge der „halbgebundenen“ Schwefelsäure, welche infolge der Hydrolyse des sauren Salzes als freie Schwefelsäure auftritt, durch Titration mit $n/30$NaOH, bei Verwendung von Äthylorange als Indikator, bestimmt. Damit erfährt man die Menge der neben dem neutralen Sulfat $R_2(SO_4)_3$ enthaltenen Schwefelsäure (H_2SO_4), aber auch die Menge der Bestandteile ihres Moleküls: SO_3 und H_2O, also auch des im Salze neben der Gesamtmenge des SO_3 enthaltenen Wassers. Die so für das Wasser erhaltenen Daten stimmen mit der theoretischen Berechnung viel besser überein, als wenn man das Wasser aus der Differenz zu 100 bestimmt.

Die Resultate der Analysen sind auf zweierlei Weise ausgedrückt. Es sind einerseits die Prozente der Bestandteile R_2O_3, $6SO_3$ und $3H_2O$, andererseits diejenigen von R_2O_3, $3SO_3$ und $3H_2SO_4$ angeführt, und es ist klar ersichtlich, dafs eine weit genauere Übereinstimmung mit der theoretisch berechneten Zusammensetzung vorliegt, als sie sich aus den sehr unzureichenden Analysen von Wyrouboff aber besonders denen von Matignon ergab.

Bei saurem Cerosulfat wurden nur die Bestandteile: Ce_2O_3 und SO_3 bestimmt, da es sich nur um die Bestätigung der Zusammensetzung des von Wyrouboff erhaltenen Salzes handelte.

Im nachfolgenden werden die sauren Sulfate einiger Elemente der seltenen Erden beschrieben. Dieselben können auch als „Erdschwefelsäuren“ angesehen werden, z. B. das saure Cerosulfat als „Ceroschwefelsäure“. Sie sind, wie schon erwähnt, sämtlich sehr hygroskopisch.

Saures Sulfat des dreiwertigen Ceriums, saures Cerosulfat, Ceroschwefelsäure:

$Ce_2(SO_4)_3.3H_2SO_4$ oder $Ce(SO_4H)_3$.

Das Salz bildet weifse oder farblose, sehr feine glänzende Nadeln.

Analyse I. 0.90533 g Salz lieferten 0.37763 g Ce_2O_4, entsprechend 0.3601 g Ce_2O_3 = 39.77 % und 1.45096 $BaSO_4$, woraus SO_3 = 55.03 %.

Analyse II. 1.03656 g Salz lieferten 0.41727 g Ce_2O_4, woraus Ce_2O_3 = 38.38 % und 1.66902 g $BaSO_4$, woraus SO_3 = 55.30 %.

	Theorie:	Gefunden: I	II
Ce_2O_3	= 38.06	39.77	38.38
$6SO_3$	= 55.68	55.05	55.30
$3H_2O$	= 6.26	(5.18)	(6.32) aus der Differenz
	100.00		

Saures Lanthanosulfat, Lanthanschwefelsäure:

$La_2(SO_4)_3.3H_2SO_4$ oder $La(SO_4H)_3$.

Das Salz bildet sehr feine, weifse, seidenglänzende Kristallnadeln.

Analyse I. 0.16021 g Salz lieferte 0.06051 g La_2O_3 = 37.77 % und 0.26551 g $BaSO_4$ = 56.92 % SO_3.

Analyse II. 0.40365 g saures Sulfat wurde in Wasser gelöst. Die Lösung wog 95.8735 g. Der Teil a) wog 73.4968 g, entsprechend 0. 30944 g festes Salz und darin wurde gefunden 0.11555 g La_2O_3 gleich 37.34 % und 0.5078 g $BaSO_4$ = 56.37 % SO_3. — Der Teil b) wog 22.3768 g = 0.09421 g festes Salz. Darin wurde mafsanalytisch 0.03261 g freie H_2SO_4 = 34.61 % gefunden. Dies entspricht 28.26 % SO_3. Das gebundene SO_3 beträgt dann 56.37 — 28.26 = 28.11 % und das Wasser ist 34.61 — 28.26 = 6.35 % H_2O.

	Theorie:	Gefunden: I	II
La_2O_3	= 37.90	37.77	37.34
$6SO_3$	= 55.82	56.92	56.37
$3H_2O$	= 6.28	(5.31)	6.35
	100.00		

	Theorie:	Gefunden:
La_2O_3	= 37.90	37.34
$3SO_3$	= 27.91	28.11
$3H_2SO_4$	= 34.19	34.61
	100.00	

Saures Praseodymsulfat, Praseodymschwefelsäure:

$Pr_2(SO_4)_3.3H_2SO_4$ oder $Pr(SO_4H)_3$.

Das Salz bildet hellgrüne Nadeln von schönem Seidenglanz.

Analyse I. 0.3215 g des sauren Salzes lieferten 98.9395 g wässerige Lösung. Der Teil a) derselben wog 73.059 g = 0.2374 g festes Salz und es wurde daraus erhalten 0.09294 g Oxyd von der Zusammensetzung $Pr_{10}O_{18}$, woraus Pr_2O_3 = 0.09031 g = 38.04 %. Ferner $BaSO_4$ = 0.38163 = 55.21 % SO_3. — Der Teil b) wog 25.8805 g = 0.0841 g festes Salz und darin wurde gefunden mafsanalytisch 0.0293 g freie H_2SO_4 = 34.85 %. Das entspricht 28.45 % SO_3. Das gebundene SO_3 ist dann 55.21 — 28.45 = 26.76 % SO_3 und das Wasser: 34.85 — 28.45 = 5.60 % H_2O.

Analyse II. 0.6922 g saures Sulfat ergab 97.172 g wässerige Lösung. Der Teil a) derselben wog 73.766 g = 0.5255 g Salz und ergab 0.2075 g des Oxyds $Pr_{10}O_{18}$, woraus Pr_2O_3 = 0.20162 g = 38.37 %, ferner $BaSO_4$ = 0.86058 g = 56.25 % SO_3. — Der Teil b) wog 23.406 g = 0.1667 g festes Salz und darin wurde volumetrisch

34.70 % H_2SO_4 gefunden, entsprechend 28.33 % SO_3. Das gebundene SO_3 ist dann 56.25 — 28.33 = 27.92 % SO_3 und das Wasser 34.70 — 28.33 = 6.37 % H_2O.

	Theorie:	Gefunden: I	Gefunden: II
Pr_2O_3	= 38.09	38.04	38.37
$6SO_3$	= 55.65	55.21	56.25
$3H_2O$	= 6.26	5.60	6.37
	100.00		

	Theorie:	Gefunden: I	Gefunden: II
Pr_2O_3	= 38.09	38.04	38.37
$3SO_3$	= 27.82	26.76	27.92
$3H_2SO_4$	= 34.09	34.85	34.70
	100.00		

Saures Neodymsulfat, Neodymschwefelsäure:

$Nd_2(SO_4)_3.3H_2SO_4$ oder $Nd(SO_4H)_3$.

Das Salz bildet prachtvoll hellrosenrote, feine, seidenglänzende Kristallnadeln.

Analyse. 1.1958 g des sauren Salzes lieferte 105.860 g wässerige Lösung. Der Teil derselben a) wog 66.293 g = 0.7905 g festes Salz. Darin wurde gefunden 0.30905 g Nd_2O_3 = 39.10 % und 1.2795 g $BaSO_4$ = 55.59 % SO_3. — Der Teil b) wog 39.567 g gleich 0.4053 g festes Salz und ergab volumetrisch 34.41 % freie H_2SO_4, entsprechend 28.10 % SO_3. Das gebundene SO_3 ist dann 55.59 — 28.10 = 27.49 % SO_3 und das Wasser 34.41 — 28.10 = 6.31 % H_2O.

	Theorie:	Gefunden:
Nd_2O_3	= 38.57	39.10
$6SO_3$	= 55.22	55.59
$3H_2O$	= 6.21	6.31
	100.00	

	Theorie:	Gefunden:
Nd_2O_3	= 38.57	39.10
$3SO_3$	= 27.61	27.49
$3H_2SO_4$	= 33.82	34.41
	100.00	

Saures Samariumsulfat, Samariumschwefelsäure:

$Sm_2(SO_4)_3.3H_2SO_4$ oder $Sm(SO_4H)_3$.

Das Salz bildet hell goldgelbe Nadeln von schönem Seidenglanz.

Analyse. 0.8273 g des sauren Sulfats ergaben 99.774 g wässerige Lösung. Der Teil a) derselben wog 75.979 g = 0.6300 g festes Salz und darin wurde gefunden 0.24934 g Sm_2O_3 = 39.58 % und 0.99435 g $BaSO_4$ = 54.21 % SO_3. — Der Teil b) wog 23.795 g gleich 0.1973 g festes Salz und darin wurde volumetrisch gefunden 33.35 % freie H_2SO_4, entsprechend 27.23 % SO_3. Das gebundene

SO_3 ist dann 54.21 − 27.23 = 26.98 % SO_3 und das Wasser 33.35 − 27.23 = 6.12 % H_2O. Bei der Berechnung wurde für das Atomgewicht des Samariums die runde Zahl Sm = 150 angenommen.

	Theorie:	Gefunden:
Sm_2O_3	= 39.44	39.58
$6SO_3$	= 54.44	54.21
$3H_2O$	= 6.12	6.12
	100.00	

	Theorie:	Gefunden:
Sm_2O_3	= 39.44	39.58
$3SO_3$	= 27.22	26.98
$3H_2SO_4$	= 33.34	33.35
	100.00	

Saures Yttriumsulfat, Yttriumschwefelsäure:

$Y_2(SO_4)_3.3H_2SO_4$ oder $Y(SO_4H)_3$.

Das Salz stellt farblose, ziemlich starke säulenförmige Kriställchen dar und schied sich beim Erkalten der schwefelsauren Lösung in der Form einer Kristallmasse aus.

Analyse. 0.84754 g saures Sulfat lieferte 102.402 g wässerige Lösung. Der Teil derselben a) wog 75.815 g = 0.6274 g festes Salz und ergab 0.18783 g Y_2O_3 = 29.93 % und $BaSO_4$ = 1.15109 g gleich 63.01 % SO_3. — Der Teil b) wog 26.587 g = 0.22005 g festes Salz und ergab auf volumetrischem Wege 38.72 % freie H_2SO_4, entsprechend 31.61 % SO_3. Das gebundene SO_3 ist demnach: 63.01 − 31.61 = 31.40 % SO_3, das Wasser dann: 38.72 − 31.61 = 7.11 % H_2O.

	Theorie:	Gefunden:
Y_2O_3	= 29.74	29.93
$6SO_3$	= 63.16	63.01
$3H_2O$	= 7.10	7.11
	100.00	

	Theorie:	Gefunden:
Y_2O_3	= 29.74	29.93
$3SO_3$	= 31.58	31.40
$3H_2SO_4$	= 38.68	38.72
	100.00	

Saures Sulfat des Thoriums.

BERZELIUS[13] fand nach der angeführten Quelle: „Erhitzt man 100 Teile neutrale schwefelsaure Thorerde mit Vitriolöl über der Weingeistlampe, bis sich keine Schwefelsäure mehr entwickelt, so bleiben ungefähr 119.77 Teile saures Salz."

Wenn die beobachtete Gewichtszunahme der „halbgebundenen" Schwefelsäure entspricht, so würde sich das folgende stoechiometrische Verhältnis der Quotienten berechnen $Th(SO_4)_2 : H_2SO_4 =$

[13] BERZELIUS, GMELIN-KRAUTS Handbuch II, 1, S. 688.

1 : 0.857, das heifst dem reinen sauren Sulfat könnte möglicherweise die Formel $Th(SO_4)_2.H_2SO_4$ zukommen. Es müfsten dann 100 Teile neutrales Thoriumsulfat 123.08 Teile saures Sulfat statt 119.77 Teilen ergeben, oder das Salz von BERZELIUS war nur zu 85.7 % in das „halbsaure" Salz umgewandelt.

Unsere Versuche zur Darstellung des sauren Thoriumsulfats ergaben längere Zeit kein positives Resultat. Die Schwierigkeit bestand darin, dafs das normale Thoriumsulfat in konzentrierter Schwefelsäure schwer löslich ist und dafs seine Hydrate sehr schwer und unvollständig in das saure Sulfat umgewandelt werden. Nach vielen Versuchen gelang die Darstellung des Salzes endlich in der folgenden Weise.

Zu einer kaltgesättigten Lösung von Thoriumsulfat wird unter Umrühren konzentrierte Schwefelsäure hinzugefügt, wodurch ein flockiger, aus dem Hydrat des normalen Sulfats und dem sauren Sulfat bestehender Niederschlag entsteht. Man erhitzt dann unter Zusatz neuer Mengen Schwefelsäure so lange, bis der Niederschlag in sehr feine Nadeln des sauren Salzes übergeht. Bei erhöhter Temperatur werden dieselben gelöst und beim Erkalten scheiden sie sich wieder aus. Die Kristallnadeln des Salzes sind so fein, dafs es nicht gelingt, dieselben auf einer Platinplatte abzufiltrieren und abzusaugen.

Um das Salz zu isolieren, wird nach dem Erkalten die klare Mutterlauge möglichst abgegossen und der aus gesättigter Lösung des Salzes in Schwefelsäure bestehende und die Nadeln des Salzes in Suspension haltende Rückstand in ein Platinschiffchen gebracht und durch Erhitzen auf 130° im Vakuum von überschüssiger, freier Schwefelsäure befreit. Der Prozefs wird mit neuen Quantitäten des flüssigen Rückstandes so lange wiederholt, bis eine zur Analyse hinreichende Quantität des sauren Salzes als Rückstand im Schiffchen hinterbleibt. Da sich die feinen Nadeln des Salzes aus der spezifisch schweren Mutterlauge nur schwer absetzen, so mufs eine ziemlich grofse Menge davon im Vakuum wiederholt eingedampft werden, was viel Zeit erfordert. Überdies ist das trockene wie feuchte Salz sehr hygroskopisch und mufs deshalb vor atmosphärischer Feuchtigkeit vorsichtig geschützt werden.

Bei der Analyse des sauren Thoriumsulfats mufsten wir uns auf die Bestimmung der Bestandteile ThO_2 und SO_3 beschränken. Es ist nicht möglich, die „halbgebundene" Schwefelsäure auf volumetrischem Wege zu bestimmen, wie wir dies bei den sauren

Sulfaten der dreiwertigen Elemente der seltenen Erden getan haben, da nicht nur die wässerige Lösung des sauren Salzes, sondern auch diejenige des normalen Thoriumsulfats sauer reagiert. Das normale Thoriumsulfat ist ja ein Salz einer schwachen Base und einer starken Säure und ist deshalb in wässeriger Lösung stark hydrolysiert. Die Hydrolyse des normalen Thoriumsulfats in wässeriger Lösung wurde in meinem Laboratorium nach drei verschiedenen Methoden untersucht, und ich werde über das Resultat der von H. Švagr und mir gemeinschaftlich gemachten Beobachtungen später referieren.

Die Analyse des nach obiger Methode erhaltenen sauren Thoriumsulfats ergab $ThO_2 = 50.45\,\%$ und $SO_3 = 46.53\,\%$. Daraus ergibt sich, dafs das Salz die Zusammensetzung $Th(SO_4)_2.H_2SO_4$ besitzt.

	ThO_2	$3\,SO_3$	H_2O
Berechnet:	50.65	45.91	3.44
Gefunden:	50.45	46.53	(3.02)

Das Thorium bildet darnach ein halbsaures Sulfat und es scheint, dafs dasselbe bereits Berzelius, wie oben angeführt, unter den Händen hätte, obwohl nur in ungenügend reinem Zustande. Es sei hier erwähnt, daſs vor kurzem die Herren Manuelli und Gasparinetti[14] ein neues saures Thoriumsulfat dargestellt haben wollen, welchem die Zusammensetzung $2\,Th(SO_4)_2.H_2SO_4.2\,H_2O$ zukommt und welches sie durch Schmelzen von Thoriumhydroxyd mit Natriumbisulfat und Auslaugen mit Wasser (!) erhielten. Dieses von unserem Salze gänzlich verschiedene Salz wäre als ein viertelsaures Sulfat anzusehen. Es liegt hier offenbar ein (natriumfreies?) Produkt der Hydrolyse vor.

Dafs das Thorium nur ein „halbsaures“ Sulfat bildet, dies findet in seinem schwach basischen Charakter eine Erklärung. Eine Analogie finden wir bei den ebenfalls schwach basischen Elementen Al, Fe, Bi, welche nur $^1/_3$-sauere Sulfate von der Formel $R_2(SO_4)_3.H_2SO_4$ bilden. Dagegen bilden die verhältnismäfsig stark basischen dreiwertigen Elemente der seltenen Erden normal-, das ist voll-saure Sulfate.

[14] Manuelli und Gasparinetti, *Gazz. chim. ital.* 32 II (1903), 523.

Zweiter Teil: **Verhalten der Erdschwefelsäuren bei höherer Temperatur.**

Es war von Interesse, das Verhalten der Erdschwefelsäuren bei höherer Temperatur, das ist den Verlauf ihrer Zersetzung in normale Sulfate und freie Schwefelsäure, zu erforschen, schon mit Rücksicht darauf, dafs die ungleiche Zersetzbarkeit einiger Salze der seltenen Erden beim Erhitzen in einem gewissen Grade mit der Basizität dieser Erden zusammenzuhängen scheint. Erhitzt man z. B. das Gemisch der Nitrate des Lanthans und des Didyms bis zur Zersetzungstemperatur, das ist bis auf 400—500°, jedoch nicht zur vollständigen Zersetzung und kocht man den Rückstand mit Wasser aus, so wird hauptsächlich das Didymnitrat zum unlöslichen basischen Salz zersetzt, während in der Lösung hauptsächlich das Lanthan zurückbleibt (Damour und Deville 1864). Es wird angenommen, dafs diese Erscheinung mit der schwächeren Basizität des Didyms gegenüber der stärkeren Basizität des Lanthans zusammenhängt. Ähnliches Verhalten zeigen die Nitrate der übrigen seltenen Erden und darauf ist die bekannte klassische Trennungsmethode der Yttriumerden von Bahr und Bunsen begründet. Bekanntlich wird beim Kochen der geschmolzenen Nitrate mit Wasser zuerst das basische Nitrat des Scandiums abgeschieden, dann folgt das des Ytterbiums, dann die Nitrate der Erbiumkomponenten und am beständigsten ist in dieser Gruppe das Yttriumnitrat. Doch damit, was man vom modern-chemischen Standpunkte als Basizität versteht, mufs die Zersetzbarkeit der Salze beim Erhitzen ohne nachträgliche Hydrolyse nicht notwendig zusammenhängen.

In der vorliegenden Arbeit haben wir die Zersetzbarkeit der Erdschwefelsäuren unter möglichst gleichen Bedingungen im Sprengel-Vakuum untersucht, um wenigstens die Reihenfolge der Zersetzbarkeit kennen zu lernen. Diese Verbindungen, aus denen die anhaftende freie Schwefelsäure, das ist die Mutterlauge, aus der sie sich ausgeschieden haben, durch anhaltendes Erhitzen auf 130° vollständig abdestilliert wurde (siehe oben), bleiben bei dieser Temperatur im reinen Zustande und von normaler Zusammensetzung zurück und sie können gegen 150° erhitzt werden, ohne eine Zersetzung zu erfahren. Doch bereits bei 180° beginnt die Zersetzung. Es entweicht freie Schwefelsäure und in dem Mafse als ihr Dampf in die kälteren Teile des Apparates diffundiert, wird er dort leicht und vollständig kondensiert. Wenn der Dampf der Schwefelsäure eine

gewisse Tension erlangt hat, läſst die Zersetzung nach, nach der Kondensation des Dampfes schreitet sie aber weiter fort. Bei ein und derselben Temperatur zeigen die Zersetzungskurven bei verschiedenen Zeitintervallen als x eine parabolische Form, das ist, die Zersetzung nimmt mit der Zeit ab.

In unseren Versuchen erhitzten wir die sauren Sulfate zunächst auf 130° bis zum konstanten Gewicht und dann wurden sie durch $3^1/_2$ Stunde auf 180° erhitzt, gewogen und wieder bei 180° durch $3^1/_2$ Stunde erhitzt. Nach jedesmaliger Wägung, wodurch der Verlust an H_2SO_4 ermittelt wurde, wurden dieselben Versuche bei 230° (das ist +50°) und bei 280° (das ist +50°) wiederholt. Höhere Temperaturen lieſsen sich in Ermangelung einer elektrischen Heizvorrichtung nicht mehr annähernd konstant erhalten.

Lanthanschwefelsäure:

$La(SO_4H)_3$.

Zum Versuche wurde 0.7194 g dieser Verbindung genommen.

Bemerkung: In der ersten Kolumne der unten folgenden Tafeln ist die Erhitzungstemperatur angeführt, in der zweiten Kolumne die jedesmalige Erhitzungsdauer, in der dritten Kolumne der Totalverlust in Gramm, in der vierten Kolumne die Prozente des zersetzten Salzes. Letzterer Wert wurde in der Weise berechnet, daſs die Zersetzung des Salzes, welches die gesamte „halbgebundene" Schwefelsäure verlieren würde, zu 100 % angenommen wurde. Davon enthält aber 1 Teil saures Lanthansulfat 0.34189 Teile und die Prozente des zersetzten Salzes x werden aus dem Verlust v, den 1 g des Salzes erlitten hat, berechnet wie folgt $v : 0.34189 = x : 100$. Ebenso bei den übrigen Verbindungen.

Temperatur	Zeit in *h*	Totalverlust in g	Prozente des zersetzten Salzes
180°	$3^1/_2$	0.0147	6.0
	$3^1/_2$	0.0296	12.0
230°	$3^1/_2$	0.1792	72.9
	$3^1/_2$	0.2112	85.9
280°	$3^1/_2$	0.2321	94.4
	$3^1/_2$	0.2355	95.8

Ceroschwefelsäure:

$Ce(SO_4H)_3$.

Die Versuche wurden mit 1.0111 g Substanz ausgeführt.

Temperatur	Zeit in *h*	Totalverlust in g	Prozente des zersetzten Salzes
180°	3½	0.00844	2.5
	3½	0.01112	3.2
230°	3½	0.22024	67.1
	3½	0.25920	75.2
280°	3½	0.31564	91.6
	3½	0.31946	92.7

Praseodymschwefelsäure:

$Pr(SO_4H)_3$. Angewandt: 0.74026 g.

Temperatur	Zeit in *h*	Totalverlust in g	Prozente der zersetzten Verbindnng
180°	3½	0.00696	2.7
	3½	0.01022	4.1
230°	3½	0.17746	70.3
	3½	0.20978	83.1
280°	3½	0.23379	92.6
	3½	0.23887	94.7

Neodymschwefelsäure:

$Nd(SO_4H)_3$. Angewandt: 1.27041 g.

Temperatur	Zeit in *h*	Totalverlust in g	Prozente der zersetzten Verbindung
180°	3½	0.00574	1.3
	3½	0.01007	2.3
230°	3½	0.10929	25.4
	3½	0.14908	34.7
280°	3½	0.32955	76.7
	3½	0.34255	79.7

Samariumschwefelsäure:

$Sm(SO_4H)_3$.

Angewandte Substanzmenge: 0.91263 g.

Temperatur	Zeit in *h*	Totalverlust in g	Prozente der zersetzten Verbindung
180°	3½	0.02014	6.6
	3½	0.02337	7.7
230°	3½	0.14165	46.6
	3½	0.19137	62.9
280°	3½	0.26136	85.9
	3½	0.26939	88.5

Yttriumschwefelsäure:

$Y(SO_4H)_3$.

Es wurden 0.3514 g Substanz angewandt. Diesmal wurde die Zersetzung nur nach drei siebenstündigen Intervallen bestimmt.

Temperatur	Zeit in *h*	Totalverlust in g	Prozente der zersetzten Verbindung
180°	7	0.04286	31.5
230°	7	0.11942	87.9
280°	7	0.12569	92.5

Halbsaures Thoriumsulfat:

$Th(SO_4S)_2.H_2SO_4$ oder $Th(SO_4)_3H_2$, Thoriumschwefelsäure?

Da hier eine Verbindung einer anderen Art, sowie eines Elementes einer anderen Gruppe als die bisher ausgeführten Verbindungen, vorliegt, so sind die Versuchsergebnisse mit den obigen nicht vergleichbar. Das Salz enthält 18.76 % halbgebundene Schwefelsäure. Angewandte Substanzmenge 0.38774 g.

Temperatur	Zeit in *h*	Totalverlust in g	Prozente der zersetzten Verbindung
180°	7	0.00175	2.4
230°	7	0.00782	10.8
280°	{ 3½	0.03887	53.4
	{ 3½	0.04990	68.6

Die nach beendetem Erhitzen erhaltenen Rückstände wurden mit Rücksicht auf die interessante Frage: Ob beim beendeten Erhitzen nur die halbgebundene Schwefelsäure oder auch ein Teil des Wassers aus der beim Sulfat hinterbliebenen halbgebundenen Säure entwichen ist, untersucht. Im zweiten Falle würde neben dem normalen Sulfat etwas Pyrosulfat hinterblieben sein, wie wir dies z. B. bei dem sauren Sulfat von K und Na beobachten. Zu diesem Zwecke wurden die rückständigen Verbindungen in Wasser gelöst und ihre Azidität mittels sehr verdünnter, titrierter Natronlauge bestimmt. Es zeigte sich dabei, dafs die Differenz zwischen der Menge der gefundenen freien Schwefelsäure und dem Gesamtgewicht des Erhitzungsrückstandes stets der theoretischen Menge des normalen Sulfats gleich war, woraus folgt, dafs demselben das saure Sulfat, nicht aber das Pyrosulfat beigemengt war.

Wenn man zunächst die Endresultate bei allen Verbindungen inklusive derjenigen des Thoriums in bezug auf die Menge der „halbgebundenen" Schwefelsäure, welche nach erfolgtem gleichlangem Erhitzen auf 280° zurückgeblieben ist vergleicht, indem man die äquivalenten Mengen in Betracht zieht, so findet man, dafs das Minimum der Säure beim Lanthansalz, das Maximum beim Neodymsalz zurückgeblieben ist. Auf 1 Äquivalent des Erdelements blieb beim Lanthan 0.25 Äquivalent, beim Neodym 1.22 Äquivalent und beim Thorium 0.63 Äquivalent „halbgebundene" Schwefelsäure zurück.

Es ist nicht ohne Interesse auch die Reihenfolge der Stabilität der dreiwertigen Erdschwefelsäuren bei verschiedenen Temperaturen caeteris paribus kennen zu lernen. Bei den von uns ermittelten, bei der gleichen Temperatur durch die Zeit (als x) und den Zersetzungsgrad (als y) als Koordinaten bestimmten Punkten, im ganzen sechs an der Zahl, ergibt sich die folgende Reihenfolge der Stabilität, wobei dieselbe von Links gegen Rechts abnimmt.

A) nach $3^1/_2$ Stunden bei 180°:	Nd	Ce	Pr	La	Sm	(Y?)
Prozente der Zersetzung:	1.3	2.5	2.8	6.0	6.6	—
B) nach 7 Stunden bei 180°:	Nd	Ce	Pr	Sm	La	Y
Prozente der Zersetzung:	2.3	3.2	4.1	7.7	12.0	31.5

Diese Abteilung der Zersetzungskurven für die untersuchten Elemente besitzt fast durchweg die Form gerader Linien.

C) nach $3^1/_2$ Stunden bei 230°:	Nd	Sm	Ce	Pr	La	(Y?)
Prozente der Zersetzung:	25.4	46.6	67.1	70.3	72.9	—
D) nach 7 Stunden bei 230°:	Nd	Sm	Ce	Pr	La	Y
Prozente der Zersetzung:	34.7	62.9	75.2	83.1	85.9	87.9
E) nach $3^1/_2$ Stunden bei 280°:	Nd	Sm	Ce	Pr	La	
Prozente der Zersetzung:	76.7	85.9	91.6	92.6	94.4	
F) nach 7 Stunden bei 280°:	Nd	Sm	Y	Ce	Pr	La
Prozente der Zersetzung:	79.7	88.5	92.5	92.7	94.7	95.8

Die je durch die Zeit ($x = 0$, $3^1/_2$ und 7 Stunden) und den entsprechenden Betrag der Zersetzung ($= y$) bestimmten Kurven haben eine parabolische Form und die Enden derselben bei 280° verlaufen fast horizontal, wobei man bemerkt, dafs die Kurvenenden für Y, Ce, Pr und La fast zusammenfallen, so dafs es schwer ist, beim Punkte F die Reihenfolge der Stabilität genau zu unterscheiden.

Wenn wir die Reihenfolge der Stabilität der Erdschwefel-

säuren beim Erhitzen im Vakuum auf verschiedene Temperaturen damit vergleichen, was wir uns auf Grund langjähriger Erfahrungen und nach „chemischem Gefühl“ unter der Reihenfolge der Basizität der in denselben enthaltenen seltenen Erden vorstellen,[15] so finden wir, dafs zwischen diesen beiden Eigenschaften in unserem Falle weder eine Relation noch überhaupt eine Parallelität besteht. Ich glaube beobachtet zu haben, dafs bei der gleichen, höheren Temperatur das normale Lanthansulfat, als das Salz einer stärkeren Base, beständiger ist als das Sulfat einer schwächeren Base, z. B. des Neodymoxyds, obwohl in dieser Richtung keine endgültigen Versuche vorliegen, aber es liegt durchaus kein Grund vor, vorauszusetzen, dafs auch die sauren Sulfate dieselbe Reihenfolge befolgen müfsten. Die oben gewonnene Erfahrung zeigt sogar, dafs die Reihenfolge der Stabilität in gewissem Grade der verkehrten Reihenfolge der Basizität entspricht. Die Erklärung dafür liefse sich möglicherweise darin finden, dafs es sich hier nicht um saure Salze, sondern um komplexe Säuren handelt. Es spielen dabei wohl noch andere Faktoren eine Rolle, z. B. das Gesetz von Beketow[16], wonach diejenigen Verbindungen stabiler sind, bei denen die kleinste Differenz der Massen ihrer Bestandteile besteht.

Kritik der vorstehenden Experimente und der gewonnenen Resultate.

Ich gestehe aufrichtig, dafs mich die Resultate der angeführten Versuche nicht ganz befriedigt haben. Es wäre vielleicht besser gewesen, die Dissoziationstension (Druck) der Schwefelsäure als des flüchtigen Zersetzungsproduktes der Erdschwefelsäuren nach der statischen Methode zu bestimmen, doch halte ich dies nicht für gut ausführbar, da sich der Dampf derselben bei niedriger Temperatur leicht kondensiert.

Eine andere Methode wäre die, ein bestimmtes Volum trockene Luft über die auf verschiedene Temperatur erhitzten Verbindungen zu leiten, dasselbe mit Schwefelsäuredampf zu sättigen und die Verluste als Funktionen der Zeit zu bestimmen.

---

[15] Die ersten diesbezüglichen genauen physikalisch-chemischen Versuche sind von H. Švagr und mir ausgeführt worden und werden seiner Zeit veröffentlicht werden. Brauner.

[16] Beketow, Untersuchungen über die Erscheinungen der Substitution, Charkow 1865.

Wie man auch immer den wissenschaftlichen Wert der angeführten Versuche betrachten mag, für meine Arbeiten besitzen dieselben eine Bedeutung insofern, als sie beweisen, daſs sich die sauren Sulfate der seltenen Erden auch bei höheren Temperaturen nur unvollständig zu normalen Sulfaten und freier Schwefelsäure zersetzen. Es wird damit die Richtigkeit unseres früher bei Gelegenheit der Atomgewichtsbestimmung des Lanthans[17] und später auch anderer seltener Erdelemente gemachten Befundes nachgewiesen, daſs die durch Synthese, ursprünglich unter Zusatz überschüssiger Schwefelsäure erhaltenen Sulfate auch bei höheren Temperaturen nur schwer und unvollständig von den letzten Spuren des stets anwesenden sauren Sulfats befreit werden können und daſs durch diesen Fehler wahrscheinlich sämtliche im Laufe des 19. Jahrhunderts nach dieser Methode ausgeführten Atomgewichtsbestimmungen der Elemente der seltenen Erden behaftet sind. Dies führe ich speziell gegenüber der Behauptung des Herrn H. C. Jones an, daſs er bei seinen Atomgewichtsbestimmungen die Bildung der sauren Sulfate auch nicht in Spuren beobachten konnte.

Ich bemerke zum Schlusse nur beiläufig, daſs die Bereitung der zu dieser Arbeit als Ausgangsmaterial dienenden reinen Verbindungen der seltenen Erden viel Zeit und Mühe gekostet hat.

Nachtrag. Zur Stütze der im Vorhergehenden dargelegten Anschauungen über die komplexe Natur der Erdschwefelsäuren wurde in meinem Laboratorium eine Reihe physikalisch-chemischer Versuche in Angriff genommen, worüber ich später in dieser Zeitschrift berichten möchte. Heute will ich nur mitteilen, daſs deren Resultate mit den dargelegten Ansichten im Einklange stehen.

Brauner.

---

[17] Brauner und Pavlíček, Revision of the Atomic Weight of Lanthanum, *Journ. Chem. Soc. Trans.* 81 (1902), 1243—1269.

Prag, Chem. Laboratorium der k. k. böhmischen Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 11. Dezember 1903.

Über einige Cyanverbindungen von Vanadin.

Von

EMIL PETERSEN.

Mit 1 Figur im Text.

Bei einer im Jahre 1888 veröffentlichten Untersuchung über Fluorverbindungen von Vanadin und den verwandten Metallen[1] fand ich, dafs Verbindungen des dreiwertigen Vanadins deutliche Analogien mit den entsprechenden Verbindungen der Metalle der Eisengruppe darboten. So sind die Doppelfluoride $(NH_4)_3RF_6$, wo R = V, Ti, Cr, Al, mit dem von MARIGNAC[2] beschriebenen Eisensalz isomorph. Das Kalisalz K_2VF_5, H_2O schliefst sich in seinen Eigenschaften zu den ähnlich zusammengesetzten Verbindungen von Cr, Fe, Mn und Al, und auch Doppelfluoride von divalenten Metallen, wie $CoVF_5.7H_2O$, $NiVF_5.7H_2O$ u. a. wurden mit den entsprechenden Verbindungen von Cr und Mn isomorph gefunden. Ich zog damals aus diesen Resultaten den Schlufs, dafs „Vanadinsesquioxyd — und wahrscheinlich auch Titansesquioxyd — zu der Gruppe von analogen basischen Oxyden, die von Chrom-, Eisen-, Mangan- und Aluminiumoxyd gebildet wird, gerechnet werden mufs.“[3] Dieser Schlufs ist später von mehreren Seiten und auf verschiedene Weise bestätigt worden. So hat PICCINI[4] Alaunarten des dreiwertigen Vanadins mit K, NH_4, Rb, Cs, Tl und Na dargestellt und später[5] auch Alaunarten von Titan und Mangan mit Rb und Cs. Weiter haben J.

---

[1] *Journ. prakt. Chem.*, N. F., 40, 44. 193. 272.
[2] *Ann. chim. phys.* [3] 60, 306.
[3] *Journ. prakt. Chem.*, N. F., 40, 62.
[4] *Z. anorg. Chem.* 11, 106 und 13, 441.
[5] *Z. anorg. Chem.* 17, 355.

LOCKE und H. EDWARDS[1] und später PICCINI und BRIZZI[2] kristallisierte, wasserhaltige Halogenverbindungen der Type $VR_3.3H_2O$ (R = Cl, Br, J) erhalten; A. CIOCI[3] hat die Analogie von Rhodanverbindungen des dreiwertigen Vanadins: $K_3V(SCy)_6.3H_2O.(NH_4)_3V(SCy)_6.3H_2O$ und $Na_3V(SCy)_6.12H_2O$ und PICCINI und BRIZZI[4] von Doppeloxalaten: $K_3V(C_2O_4)_3.3H_2O$ und $(NH_4)_3V(C_2O_4)_3.3H_2O$ mit den ähnlich zusammengesetzten Verbindungen von Chrom gezeigt. Schliefslich haben J. LOCKE und H. EDWARDS[5] die Verbindung $K_3V(Cy)_6$ erhalten, die eine interessante Analogie mit den bekannten Cyanverbindungen von Fe, Cr, Mn, Co (Rh, Jr) darbietet.

Zur Darstellung des letztgenannten Vanadinsalzes gingen die Verf. von Trichlorid aus, das mit einem gröfseren Überschusse von Cyankalium und Weingeist versetzt wurde. Aufser das Salz wird hierdurch Cyankalium (und wohl auch Chlorkalium) gefällt, so dafs zur Analyse des Salzes einige gröfsere Kristalle isoliert werden mufsten. Ich habe versucht, dieselbe Verbindung derart darzustellen, dafs aufser das Salz in der Lösung nur solche Stoffe vorhanden waren oder entstehen könnten, die in Wasser und auch in Weingeist leichtlöslich sind. Obgleich es mir nicht gelungen ist, sollen die angestellten Versuche doch hier erwähnt werden, weil sie zur Darstellung von zwei anderen Cyanverbindungen des Vanadins geführt haben.

Kaliumpyrovanadat-Cyankalium.

$K_4V_2O_7, 4KCy, 14H_2O.$

Zur Darstellung von Vanadicyankalium[6] wurde erst versucht, eine Lösung von Kaliummetavanadat, die mit der berechneten Menge von Cyankalium versetzt war, elektrolytisch zu reduzieren. Die Lösung wurde bei der Kathode angebracht und von der Anodeflüssigkeit, die aus einer Lösung von Kaliumacetat bestand, durch einen porösen Tonzylinder getrennt. Nach Durchleiten einer Elektrizitätsmenge, die die berechnete weit überstieg, war die Kathode-

[1] *Amer. Chem. Journ.* **20**, 594.
[2] *Z. anorg. Chem.* **19**, 394.
[3] *Z. anorg. Chem.* **19**, 308.
[4] *Z. anorg. Chem.* **19**, 400.
[5] *Amer. Chem. Journ.* **20**, 601.
[6] Ich bezeichne wie PICCINI (*Z. anorg. Chem.* **32**, 57) die Verbindungen des dreiwertigen Vanadins als Vanadi-, die des zweiwertigen als Vanadoverbindungen.

flüssigkeit rotbraun gefärbt und enthielt einen dunkelbraunen, glänzenden, kristallinischen Niederschlag. Aus dem Filtrat schied sich bei kurzer Erwärmung auf dem Wasserbade und Stehen noch mehr vom braunen Niederschlage aus, während die Flüssigkeit nur schwachgelblich gefärbt blieb. Das ausgefällte Salz wurde mit einer Lösung von Kaliumhydroxyd, in welcher es unlöslich ist, und schliefslich mit Weingeist gewaschen und getrocknet. Die analytische Untersuchung zeigte, dafs das Salz wahrscheinlich mit dem von Berzelius[1] und später von Crow[2] beschriebenen „vanadinigsaures Kali“, $K_2V_4O_9.7H_2O$ identisch war.[3] Durch weiteres Einengen des schwachgelblichen Filtrats schieden sich nach Erkalten der Lösung schneeweifse, prismatische Kristalle reichlich aus. Das Salz war, unter dem Mikroskope betrachtet, vollkommen homogen von Aussehen und ganz verschieden von Cyankaliumkristallen. Es wurde mit ganz verdünntem, schliefslich mit starkem Weingeist gewaschen und in einer kohlensäurefreien Atmosphäre getrocknet. Die analytische Untersuchung[4] wurde von Herrn Magister N. Bjerrum ausgeführt und ergab folgendes:

	Gefunden:		Berechnet für
	I	II	$K_4V_2O_7.4KCy.14H_2O$:
Kalium	35.3	—	35.43 %
Vanadin	11.6	12.0	11.58 „
Cyan	11.0	11.2	11.78 „

Während das Salz wiederholte Male ohne Schwierigkeit und in reichlicher Menge durch das oben beschriebene Verfahren erhalten wurde, gelang es nicht, es direkt aus Lösungen von Kaliumvanadat und Cyankalium zu erhalten. Sowohl bei Verwendung von berechneten Mengen von Cyankalium, als auch mit gröfserem oder geringerem Überschusse desselben, sowohl mit als ohne Zusatz von Kaliumhydroxyd oder von einer geringen Menge von Kaliumvanadinit scheidet sich beim Einengen nur Cyankalium aus, das nach

[1] *Pogg. Ann.* **22**, 1.

[2] *Journ. Chem. Soc.* **30**, 457.

[3] In dem getrockneten, vollkommen cyanfreien Salz wurde bestimmt der Oxydationsgrad, welcher fast genau VO_2 entsprach, und ferner die Vanadiummenge, für welche 38.71 % gefunden wurde; für ein Salz mit $7H_2O$ gibt die Rechnung jedoch 37.02 % V. Neulich haben J. Koppel und R. Goldmann (*Z. anorg. Chem.* **36**, 300) ein Kaliumvanadinit, $K_2V_4O_9 + 4H_2O$ untersucht; die Rechnung gibt hier 40.03 % V.

[4] Über die angewandten Methoden siehe unten.

Auswaschen und Trocknen nur ein ganz geringer Gehalt von Vanadin zeigte.

Das Salz riecht bei Stehen in der Luft nach Cyanwasserstoff und der Gehalt von Cyan nimmt sukzessive ab; auch verliert es seinen Glanz und die Form wird unter dem Mikroskope undeutlich.

Vanadocyankalium.

$K_4VCy_6, 3H_2O$.

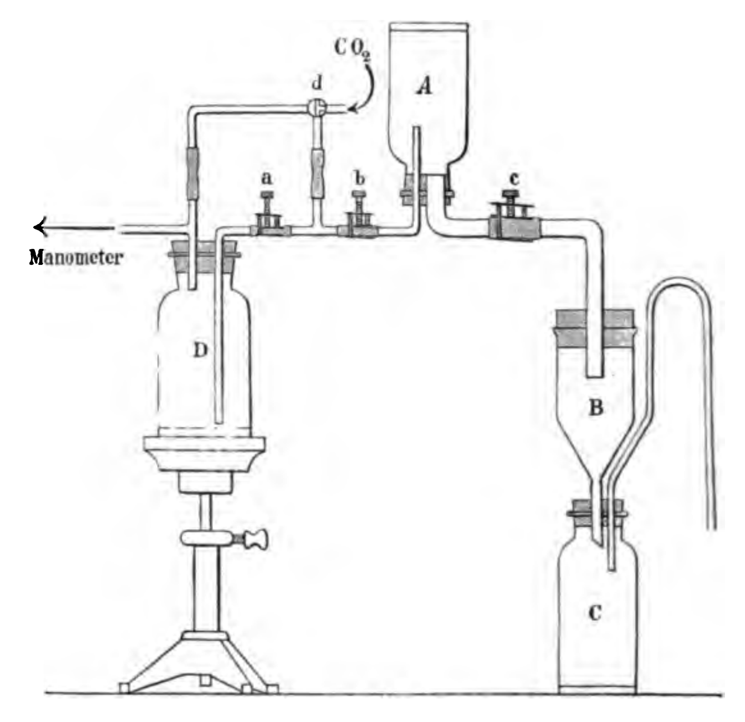
Über diese Verbindung habe ich früher anderswo[1] kürzlich berichtet. Ich gebe hier die Details der Darstellung und Untersuchung, die wegen Unbeständigkeit und Leichtlöslichkeit des Salzes mit besonderen experimentellen Schwierigkeiten verbunden sind.

Das Salz wurde folgendermafsen rein erhalten: ca. 20 g des von mir[2] früher dargestellten Vanadifluorids, $VF_3.3H_2O$ wurden genau abgewogen, in ca. 50 g Wasser durch Erwärmung auf dem Wasserbade in Platinschale gelöst und die Lösung nach Erkalten mit der zur Ausfällung alles Fluor berechneten Menge einer kalt gesättigten Lösung von Calciumacetat versetzt. Aufser Calciumfluorid wird dabei etwas Vanadihydroxyd gefällt, so dafs das Filtrat eine konzentrierte, essigsaure Lösung von Vanadiacetat ist. Das Filtrieren der schwarzgrünen, dickflüssigen Lösung geht sehr langsam. Wird diese Lösung zu einer überschüssigen Lösung von Cyankalium gesetzt, zeigt sich gleich wegen Bildung des Vanadicyankaliums eine tiefblaue Farbe, eine Reaktion, die ich früher beobachtet habe;[3] es gelang mir aber nicht aus der Lösung die Verbindung rein zu erhalten.

Zur Darstellung des Vanadosalzes wurde die Lösung des Vanadiacetates mit Kaliumamalgam so lange reduziert, bis sie stark bleichend auf Lakmus wirkte, und dann in einer Wasserstoffatmosphäre mit einer Lösung von 20 g Cyankalium (aus alkoholischer Kalilauge und Cyanwasserstoff dargestellt) in ca. 30 g frisch ausgekochtem Wasser vermischt. Die Lösung wird dabei nicht blau, sondern braun; gleichzeitig bildet sich eine geringe Menge von einem grauen Niederschlage (Vanadocyanid?), der nicht mit mehr Cyankalium zum Verschwinden gebracht werden konnte und durch

[1] *Ber. deutsch. chem. Ges.* **36**, 1911.
[2] *Journ. prakt. Chem.*, N. F., **40**, 48.
[3] l. c. S. 50.

Filtrierung beseitigt werden muſs. Da die Lösung sehr leicht Sauerstoff aufnimmt (was sich durch Bildung auf der Oberfläche von der dunkelblauen Farbe der Vanadiverbindung zu erkennen gibt) wurde hier, wie auch beim Filtrieren und Auswaschen des später ausgegefällten Salzes, das folgende Verfahren benutzt. Die reduzierte Vanadinlösung wurde mittels Wasserstoffdruck in dem die Cyankaliumlösung enthaltende Glas, das vorher mit Wasserstoff gefüllt



war, übergeführt; beide Lösungen waren vorher mit Eis abgekühlt. Das Glas ist mit einem zweimal durchgebohrten Stöpsel versehen, durch dessen Durchbohrungen zwei gebogene Röhren gehen, das eine, das gleich unter dem Stöpsel endet, mit einem Durchmesser von 13 mm. Beide Röhren haben ein kurzes Stück Gummischlauch mit Klemmschraube. Das Glas wird nun in umgekehrter Stellung, wie auf der Zeichnung gezeigt (*A*), angebracht. Durch den Dreiwegshahn *d* kann Kohlensäure unter passendem Druck eingeleitet werden, und beim Öffnen der Klemmschrauben *b* und *c* wird dann die Flüssigkeit in den Trichter *B* hinübergepreſst. *B* hat den Trichterbehälter zylindrisch verlängert und ist mit einem Stöpsel

versehen, durch welchen ein 13 mm weites, gebogenes Rohr geht. Sowohl der Trichter wie das Glas *C* wurden vorher mit Kohlensäure gefüllt und standen in einem Gefäfs, das mit Eis gefüllt war. Wenn die Flüssigkeit unter dem Kohlensäuredruck durch den Filter geprefst war, wurden durch Drehen des Dreiwegsbahn und Öffnen der Klemmschraube *a* eisgekühlter Alkohol aus *D* in *C* hinübergeführt. Der Alkohol stellt sich als eine Schicht über der braunen Flüssigkeit, und das ganze wurde nun bis zum nächsten Tage gegen die Luft geschützt und mit Eiswasser umgeben, hingestellt. An der Grenze zwischen den beiden Flüssigkeiten hatten sich dann auf der Glaswand einige gelbbraune, prismatische Kristalle abgesetzt, einzelne mit einer Länge von etwa 1 mm, und bei der Durchmischung der Flüssigkeiten schieden sich reichlich gelbbraune, mikroskopische Kristalle aus. Der Niederschlag wurde auf der oben beschriebenen Weise unter Kohlensäuredruck filtriert, dann mit Alkohol und schliefslich mit Äther gewaschen; nach Abtröpfeln des letzteren wurde nach einiger Zeit Kohlensäure hindurchgeprefst, wonach das Salz fast ganz trocken erscheint. Es zeigt sich unter dem Mikroskop betrachtet vollkommen homogen und bildet braungelbe, anscheinend tetragonale Prismen, am Ende schräg abgeschnitten. Es löst sich leicht in Wasser mit brauner Farbe; in Weingeist und Äther ist es anscheinend unlöslich. Die wässrige Lösung gibt mit Metallsalzlösungen Niederschläge von den folgenden Farben:

mit Ferrosalzen	braun
mit Kadmiumsalzen . . .	grau
mit Kupfersalzen	rein weifs
mit Manganosalzen . . .	lichtgelb
mit Kobaltsalzen	braun

Silbersalze werden unter Ausfällung von schwarzem, metallischem Silber reduziert; aus Quecksilberchlorid wird Kalomel gefällt.

Das feuchte Salz wird in Berührung mit der Luft schnell dunkelblau, augenscheinlich wegen Bildung von Vanadicyankalium; durch weitere Oxydation verschwindet die Farbe wieder.

Zur Bestimmung der Oxydationsstufe, welcher die Verbindung entspricht, wurde eine willkürliche Menge des fast getrockneten Salzes in einem kleinen, mit Kohlensäure gefüllten und mit dreimal durchbohrtem Stöpsel versehenen Kolben schnell gebracht, verdünnte Schwefelsäure (von ausgekochtem Wasser zubereitet) mittels eines kleinen Scheidetrichters im Stöpsel zugegeben und in einem Kohlen-

säurestrom bis zum vollständigen Verjagen des Cyanwasserstoffs zum Kochen erhitzt. Das Salz löst sich in der Säure mit lavendelblauer Farbe. Nach Erkalten wird die Lösung mit Kaliumpermanganat unter Kohlensäure titriert, danach mit Schwefeldioxyd (zu Vanadindioxyd) reduziert und nach vollständigem Auskochen des Schwefeldioxyds wieder mit Permanganat titriert. Bei der ersten Titrierung wurde verbraucht 48.2 ccm Permanganatlösung, bei der zweiten 16.4 ccm (korr.). Das Verhältnis der absorbierten Sauerstoffmengen ist dann 2.94, woraus hervorgeht, dafs das Salz eine Vanadoverbindung ist, obgleich eine geringe Oxydation nicht vermieden ist. Nach Stehen im Exsikkator bis zum nächsten Tage wurde verbraucht unmittelbar 36.1 ccm, nach der Reduktion mit Schwefeldioxyd 14.5 ccm (korr.), das Verhältnis der absorbierten Sauerstoffmengen war dann hier 2.48 und die Oxydation schon beträchtlich.

Das Salz wurde gleich nach der Darstellung in einer Kohlensäureatmosphäre über Schwefelsäure getrocknet; schon nach einer Stunde war es ganz trocken und hatte nicht seinen Glanz verloren. Es wurde dann so schnell wie möglich analysiert, wobei die Abwägungen für die verschiedenen Bestimmungen gleich nacheinander in kleinen Kolben, mit Kohlensäure gefüllt und mit Stöpsel versehen, vorgenommen wurden.

Der Gehalt von Cyan wurde bestimmt durch Lösung in wenig Wasser und Erwärmung bis zum Kochen in einem Kohlensäurestrom, wonach verdünnte Schwefelsäure tropfenweise zugesetzt wurde. Das Cyanwasserstoff wurde in einer Lösung von Silbernitrat aufgefangen, hinter welcher eine Lösung von Kaliumhydroxyd stand, die jedoch niemals eine Spur von Cyanwasserstoff aufgenommen hatte. Das ausgefällte Cyansilber wurde durch Wägung bestimmt. Die übrigen Bestandteile wurden bestimmt, wie früher[1] angegeben, nachdem der Cyanwasserstoff durch Kochen mit Schwefelsäure verjagt war.

	Gefunden:					Berechnet für
	I	II	III	IV	V	$K_4VCy_6.3H_2O$:
Kalium	37.84	—	—	37.99	—	37.46 %
Vanadin	—	12.39	—	—	12.60	12.25 „
Cyan	36.94	37.43	—	—	37.57	37.36 „
Wasser	—	—	12.26	—	—	12.93 „
						100.00 %

[1] l. c. S. 45.

Von den oben mitgeteilten Bestimmungen sind die unter I, II, und III angegebenen gleich nach der Darstellung ausgeführt, die unter IV und V nach Stehen des Salzes im Exsikkator bis zum nächsten Tage, wodurch es teilweise seinen Glanz und wahrscheinlich etwas Kristallwasser verloren hatte.

Das Salz hat dann eine ähnliche Zusammensetzung wie die charakteristischen Verbindungen von den Metallen der Eisengruppe: Ferro-, Chromo-, Mangano- und Kobaltocyankalium, und die Analogie zwischen Vanadin und den genannten Metallen, die für die Vanadiverbindung konstatiert ist, erstreckt sich auch zu Verbindungen des zweiwertigen Vanadins. Dasselbe ist auch neulich von Piccini und Marino[1] gefunden, indem sie kristallisiertes Vanadosulfat dargestellt und gezeigt haben, dafs es Mischkristalle sowohl mit Magnesium-, als auch Ferrosulfat bilden kann, sowie es auch mit Kalium-, Ammonium- und Rubidiumsulfat Doppelsalze der gewöhnlichen Type bildet. — Bekanntlich hat die festgestellte Analogie ein besonderes Interesse dadurch, dafs sie für so viele in Rücksicht auf die Gröfse des Atomgewichtes auf einander folgende Elemente gilt: Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co.

[1] *Z. anorg. Chem.* **32**, 55.

Kopenhagen, Universitäts-Laboratorium.

Bei der Redaktion eingegangen am 11. Dezember 1903.

Die Dichten geschmolzener Salze und das chemische Gleichgewicht ihrer Mischungen.

Von

ERICH BRUNNER.

Einleitung.

Mit dem chemischen Gleichgewicht zwischen reziproken Salzpaaren (z. B. dem zwischen KCl, NaCl, K_2CO_3 und Na_2CO_3) beschäftigte sich OSTWALD in einer seiner „Kalorimetrische Studien" genannten Arbeiten: I. Über die Wechselwirkung neutraler Salze[1]. Während die Frage nach den genannten Gleichgewichten in wässriger Lösung durch die Theorie der elektrolytischen Dissoziation inzwischen längst beantwortet oder vielmehr für verdünnte Lösungen, in denen die Dissoziation vollständig ist, als illusorisch erkannt wurde, weiſs man über derartige Gleichgewichte im wasserfreien flüssigen Zustand noch nichts. OSTWALD suchte in der genannten Arbeit der Frage beizukommen, indem er die Lösungswärme der Salzgemische ohne und mit vorangehender Schmelzung untersuchte. Ein Beispiel mag die Methode erläutern. Ein Äquivalentgemenge von gepulvertem Natriumchlorid und Kaliumkarbonat hat eine bestimmte Lösungswärme, ein ebensolches von Kaliumchlorid und Natriumkarbonat eine etwas abweichende. Sind daher alle vier Salze in unbekanntem Verhältnis gemischt, so kann man aus den Differenzen der Lösungswärme für die zusammengeschmolzenen Salze von denen für die unveränderten Gemische das Mischungsverhältnis berechnen. Nimmt man nun an, daſs aus den nach Herstellung des Gleichgewichts identischen Schmelzen von $K_2CO_3 + 2NaCl$ und $Na_2CO_3 + 2KCl$ beim Erkalten jedes Salz für sich in der Menge

[1] *Journ. prakt. Chem.* 25 (1882), 1.

kristallisiert, in der es in der Schmelze enthalten war, so läfst sich aus der Lösungswärme der kristallisierten Schmelze tatsächlich das Gleichgewicht im flüssigen Zustand berechnen, aber die Richtigkeit der eben ausgesprochenen Voraussetzung bleibt, wie OSTWALD selbst sagt, unbewiesen und somit auch die nur angenäherte Richtigkeit der Resultate. Es ist, worauf mich Herr Prof. TAMMANN aufmerksam machte, sehr unwahrscheinlich, dafs beim Kristallisieren keine Verschiebung der Zusammensetzung eintritt. Gegen die Störung durch Bildung von Doppelsalzen oder Mischkristallen zwar suchte sich OSTWALD dadurch zu schützen, dafs er untersuchte, ob die indifferenten Salzgemische vor und nach der Schmelzung dieselbe Lösungswärme haben. Er fand das in sehr wenigen Fällen genau erfüllt und mufste sich daher auf solche Gleichgewichtsbestimmungen beschränken, wo die betr. Unterschiede nicht grofs waren.

Am meisten Aussichten auf Erhaltung des Verteilungszustandes in den Schmelzen während der Abkühlung hätte man bei amorpher Erstarrung der Salzmischungen. Man kann aber bei so gut kristallisierenden Stoffen die Abkühlung nicht so schnell ausführen, dafs die amorphe Erstarrung erzwungen wird.

Für eine sehr erhebliche Änderung des Mischungsverhältnisses der einzelnen Salze während der Kristallisation spricht folgende Beobachtung. Aus meinen Messungen folgt, dafs in der Schmelze von $LiCl + {}^1/_2 Na_2SO_4$ ein sehr erheblicher Teil beider Salze sich nicht umgesetzt hat, trotzdem wurde das Kristallisationsprodukt an der Luft nicht feucht, es enthielt also kein LiCl, sondern nur $NaCl + Li_2SO_4$. Eine Probe, die einen Überschufs an LiCl enthielt, wurde aber sehr schnell feucht.

Zu einer einigermafsen sicheren Gleichgewichtbestimmung geschmolzener Salze müssen Eigenschaften der Schmelzen direkt im flüssigen Zustand bestimmt werden. Als eine dazu geeignete Eigenschaft erscheint das spezifische Volumen. Der Anregung von Herrn Prof. TAMMANN, auf volumetrischem Wege die fraglichen Gleichgewichte zu bestimmen, verdankt vorliegende Arbeit ihre Entstehung.

Voraussetzung für die Anwendbarkeit dieser Methode ist zunächst, dafs bei Vermischung der Salze ohne Umsatz das Volumen sich nicht ändert. Dann ist das Volumen, das ein Molekül Natriumchlorid und ein Äquivalent Kaliumkarbonat gemischt einnehmen würden, wenn sie sich garnicht umsetzten, einfach die Summe der Äquivalentvolumina von NaCl und K_2CO_3, und das Volumen, das sie bei völliger Umsetzung einnehmen würden, ist die Summe der

Äquivalentvolumina von KCl und Na_2CO_3. Das tatsächliche Volumen des Gemisches liegt dazwischen, und man kann aus ihm die Verteilung einfach nach der Mischungsregel berechnen. Es kommt also darauf an, dafs das Äquivalentvolumen nicht, wie im festen Zustand annähernd, eine additive Eigenschaft ist, sich aus als Atomvolumina definierbaren Zahlen zusammensetzt, sondern dafs vielmehr die beiden Summen, die gar keine und völlige Umsetzung bezeichnen, einigermafsen verschieden sind.

Die Voraussetzung, dafs beim blofsen Vermischen keine Volumänderungen auftreten, wird nicht streng erfüllt sein, doch müssen diese Änderungen beim Vermischen von vier zusammengehörigen Salzen von derselben Gröfsenordnung sein wie die beobachteten Änderungen beim Mischen je zweier indifferenter Salze. Sind letztere hinreichend klein gegenüber dem Unterschied der Volumsummen. so ist eine angenäherte Berechnung der Verteilung unter Vernachlässigung der sekundären Volumänderungen möglich. Es läfst sich die Volumänderung zwischen allen vier Salzen aber auch auf Grund einer einfachen Überlegung aus denen zwischen den indifferenten Salzen schätzen.

Versuchsmethode.

Vorwiegend verwandte ich die Auftriebmethode, ich meine die Bestimmung des scheinbaren Gewichtsverlusts eines in der Flüssigkeit hängenden Körpers. Für die dazu nötige Einrichtung und die Bestellung der geeigneten Platingegenstände hatte Herr Prof. Tammann in liebenswürdigster Weise gesorgt.

In einem vertikalen elektrischen Widerstandsofen mit 0.2 mm dicker Platindrahtwickelung, dessen inneres Rohr etwa 12 cm lang und $2^1/_2$ cm dick war, hing an einem Gehänge aus Platindraht das Gefäfs für die Substanz, ein zylindrischer Platintiegel von 5 cm Länge und 1.5 cm Durchmesser. Als Senkkörper diente ein zylindrischer an den Enden abgerundeter Hohlkörper aus Platin, etwa 16 g schwer und 2 ccm einnehmend, $2^1/_2$ cm lang, mit einer Öse oben, mittels deren er mit einem dünnen Platindraht unter der einen Wagschale einer Analysenwage aufgehängt wurde. Dazu war der Boden der Wage und das Wandbrett, auf dem sie stand, durchbohrt. Gegen die vom Ofen aufsteigende Wärme schützte ich die Wage durch zwei Asbestplatten, von denen die obere kaum mehr eine fühlbare Erwärmung erlitt. Der Heizstrom betrug etwa: für 800° 1.1 Amp., für 1000° 1.4 Amp.

Der Aufhängedraht mufste möglichst dünn sein, um den Fehler durch kapillares Aufsteigen der Flüssigkeit am Draht zu vermindern. Da bei 900° Platindrähte, deren Durchmesser kleiner als 0.05 mm ist, bei einer Belastung von 10 g sich kontinuierlich strecken, fliefsen, so wurde der Draht zunächst 0.1 mm dick gewählt. Das Volumen des Senkkörpers wurde zur Kontrolle durch Wägen in verschiedenen Flüssigkeiten, Wasser, Alkohol und einer Jodkaliumlösung von etwa 1.7 spezifischem Gewicht bestimmt. Die Dichten der letzten beiden Flüssigkeiten bestimmte ich genau mit einem Pyknometer. Das Volumen des eintauchenden Drahtstücks war völlig zu vernachlässigen. Nach Anbringung aller Korrektionen ergab sich das Volumen des Senkkörpers aus den Wägungen

in Alkohol	im	Mittel	zu	1.9860	ccm,
„ Wasser	„	„	„	1.9860	„
„ Jodkaliumlösung	„	„	„	1.9870	„

Die Abweichungen der Volumina in einer und derselben Flüssigkeit voneinander betrugen beim Alkohol über 1 cmm, bei den andern Flüssigkeiten viel weniger. Die Zahlen selbst sind um das am Draht aufgestiegene Flüssigkeitsvolumen zu klein. Dies beträgt, nach der Differenz zu urteilen, beim Alkohol und Wasser mindestens 1 cmm (vielleicht 2 und bei der Jodkaliumlösung 1 cmm). Ob es bei den geschmolzenen Salzen gröfser oder kleiner ist, läfst sich nicht sagen; ist es eben so grofs, so erhält man die richtigen Dichten, indem man das Mittel der hier angegebenen Zahlen, 1.9863, ohne weitere Korrektion benutzt. Jedenfalls dürfte der Fehler der so erhaltenen Zahlen kaum 0.1 % erreichen. Zur Berechnung des Volumens bei den Beobachtungstemperaturen zwischen 800 und 1000° diente eine sehr genaue Bestimmung der Wärmeausdehnung des Platins aus der physikalisch-technischen Reichsanstalt[1]. Danach ist die Länge eines Platinstabes bei 900°, der mittleren der von mir benutzten Temperaturen, 1.0089 mal so grofs als bei 18°. Für das Intervall von 800 bis 1000° ist der quadratische Ausdehnungskoeffizient zu vernachlässigen und für das Volumen bei beliebiger Temperatur ergibt sich

$$v = v_{18} \cdot 1.0268 \{1 + 3.3 \cdot 10^{-5} (t - 900)\}, \text{ wo } v_{18} = 1.9863, \text{ also}$$
$$v = 2.0395 \{1 + 3.3 \cdot 10^{-5} (t - 900)\}.$$

Durch Wirkung der Alkalikarbonate, in denen sich freies Alkali bildete, nahm das Gewicht des Senkkörpers während aller Ver-

[1] *Ann. d. Phys.*, 4. Folge, 4 (1901), 104.

suche um etwa 28 mg, also um 1.3 cmm ab, was einer Verminderung des Auftriebs um höchstens 3 mg entspricht.

Natürlich mufste die Temperatur der Schmelze ziemlich genau bekannt sein, machte doch ein Grad für den Auftrieb durchschnittlich etwa ein mg aus. Ich benutzte ein Thermoelement aus Platin-Platinrhodium und zur Messung des Thermostroms ein Galvanometer von Siemens und Halske, das direkt die Temperatur anzeigt. Ein Skalenteil bezeichnet 10°, und man kann eben noch ganze Grade genau ablesen. Genau genommen zeigte das Instrument den Temperaturüberschufs über die Stelle, wo die Drähte des Thermoelements an Kupferdraht angeschlossen waren. An dieser Stelle hing daher die Kugel eines gewöhnlichen Thermometers. Im Ofenrohr erwies sich die Temperatur auch auf einige Zentimeter als nicht konstant genug, um die Mitteltemperatur der Flüssigkeit genau genug zu bestimmen. Ich tauchte daher das Thermoelement in das Gefäfs ein: Befand sich die Mitte der Flüssigkeitssäule etwas über der heifsesten Stelle des Ofens, so betrugen die Temperaturunterschiede in der Flüssigkeit infolge der Konvektion höchstens 2°. Bei tieferem Eintauchen mufste zwar auch Strom durch das bekanntlich leitende Salz gehen, doch könnte dadurch eine zu tiefe Temperaturangabe nur dann entstehen, wenn ein merklicher Potentialabfall im eintauchenden Draht sich einstellte, und das ist ja ausgeschlossen.

Die Versuche wurden auf folgende Weise ausgeführt:

Die von Kahlbaum bezogenen Salze wurden gut getrocknet, und wenn sie zu voluminös oder zu hygroskopisch waren, erst geschmolzen. Die nötige Menge mufste bei den reinen Salzen von noch unbekannter Dichte erst ausprobiert werden, bei den Mischungen liefs sie sich gleich richtig schätzen. Hatten die zu mischenden Salze ungefähr gleiche Dichte, so machten Fehler im Mengenverhältnis wenig aus, und es genügte ein rohes Abwägen; sonst mufste es genauer geschehen, doch kam es auch dann nicht auf Milligramme an. Sobald die Substanz im Tiegel geschmolzen war, schob ich das bewegliche Brett, auf dem der Ofen stand, so hoch, dafs der schon aufgehängte und gewogene Senkkörper bis zur richtigen Tiefe eintauchte. War eine Mischung zu untersuchen, so rührte ich erst durch wiederholtes Heben und Senken des Ofens mit dem Senkkörper um. Dann galt es durch horizontale Verschiebung zu erreichen, dafs der Senkkörper frei schwebte und namentlich nach der Seite, wo das Thermoelement einzutauchen war, einigen Spielraum hatte. Das wurde bei einigen Salzen (K_2CO_3 und Na_2CO_3, aber

nicht ihren Mischungen mit Chloriden) dadurch erschwert, dafs der Körper an den Gefäfswänden klebte, gelang aber auch dann. (Übrigens war an den Schwingungen der Wage genau zu sehen, ob der Körper frei schwebte.) War dann das an einem Stativ auf- und niederschiebbare Thermoelement eingesenkt, so deckte ich den Ofen zu und machte, sobald die Temperatur genügend konstant geworden, eine Wägung, vor der ich noch zur Erzielung gleichmäfsiger Temperatur dadurch umrührte, dafs ich nach Überbelastung abwechselnd der rechten und linken Wagschale die Arretierung langsam löste. Zwischen den Schwingungen der Wage beobachtete ich die Temperatur, denn sie war selten so konstant, dafs sich nicht während der Schwingungen der Mittelpunkt derselben sichtbar verschob. Sobald ich zu einer bestimmten Temperatur diejenige ganze Zahl von Milligrammen gefunden, für die der Ausschlag am kleinsten war (denn genauer zu wägen hatte, wie die Zahlen zeigen werden, keinen Sinn), war die „Beobachtung" fertig, und ich setzte den „Versuch" dadurch fort, dafs ich den Heizstrom änderte und bei mehreren andern Temperaturen Beobachtungen machte (im ganzen meist vier bis fünf). Da von den Chloriden kleine Kügelchen an den Draht sublimierten, andrerseits die Karbonate das Platin angriffen, mufste ich nach jedem Versuch den Senkkörper nochmal wägen, nachdem ich das beim Austauchen anhaftende Salz aufgelöst hatte. Die Änderung betrug nie mehr als 2 mg und liefs sich schätzungsweise genau genug auf die einzelnen Beobachtungen des Versuchs verteilen. In den Tabellen werde ich stets gleich den Gewichtsverlust g angeben, bei dessen Berechnung dem Gewicht in Luft 2 mg zugefügt sind (das vom Senkkörper verdrängte Luftgewicht beträgt 2.4 mg, davon gehen einige Zehntelmilligramme ab wegen der Luftverdrängung der dem Auftrieb entsprechenden Gewichtstücke).

Es zeigte sich nun, dafs der 0.1 mm dicke Platindraht an der erhitzten Stelle schnell brüchig wurde und bei 1000° schon beim ersten Versuch, bei niederen Temperaturen nach mehrmaligem Gebrauche rifs. Ich benutzte daher fernerhin ausschliefslich einen 0.15 mm dicken Draht und machte nur an einigen unter 800° schmelzenden Salzen zum Vergleich Versuche mit beiden Drähten. Mit dem dickeren Draht fanden sich, wie wir gleich sehen werden, etwa um 0.1 °/₀ kleinere Dichten, was der auftriebvermindernden Wirkung der gröfseren aufsteigenden Flüssigkeitsmenge entspricht. Das Volumen des eintauchenden Drahtstückes ist auch hier zu vernachlässigen.

Die Dichten der reinen Salze.

Die Dichten der reinen Salze nehmen innerhalb der Versuchsfehler linear mit der Temperatur ab, die Volumina dagegen zeigen Abweichungen vom linearen Verlauf, die die Fehlergrenze bisweilen überschreiten. Ich rechne deshalb vorzugsweise mit den Dichten und gebe nur für sie lineare Interpolationsformeln an. Für die Volumina Kurven zu zeichnen, scheint infolgedessen überflüssig, sie sind als Reziproke linearer Funktionen sehr schwach von der Temperaturaxe ab gekrümmt, entsprechend einem kleinen positiven Wert von $\frac{d^2 v}{d t^2}$.

In den Tabellen bezeichnet t die Temperatur, g den Gewichtsverlust des Senkkörpers im geschmolzenen Salze, g_{900} den aus der jedesmal voranstehenden Zahl berechneten Wert von g für 900°, und zwar berechnet mit Hilfe eines als konstant angenommenen Temperaturkoeffizienten, der so gewählt ist, dafs die Zahlen für g_{900} keinen der Temperatur parallelen Gang zeigen (dafs also namentlich die Beobachtungen bei der höchsten und der niedrigsten Temperatur möglichst dasselbe g_{900} ergeben). Unter jeder Tabelle steht die berechnete Interpolationsformel, worin $t' = \frac{t - 900}{1000}$ gesetzt ist; der Nenner 1000 ist zugefügt, damit der Koeffizient gleich die anschauliche Bedeutung der Zahl von Milligrammen bekommt, um die g bei 1° Temperatursteigerung abnimmt.

I. Halogensalze.

Tabelle I.

Die Dichten von KCl, NaCl, KBr, NaBr, bestimmt mit 0.1 mm-Draht.

1. KCl.			2. NaCl.		
t	g	g_{900}	t	g	g_{900}
800	3.065	2.958	809	3.151	3.059
850	3.012	2.9585[1]	856	3.105	3.0605
908	2.947	2.9555	924	3.036	3.060
958	2.895	2.957	1010	2.949	3.060
883	2.976	2.958			
$g = 2.957 - 1.07\,t'$ [2]			$g = 3.060 - 1.01\,t'$		
$s = 1.450 - 0.57\,t'$			$s = 1.500 - 0.54\,t'$		

[1] Nur bei Zwischenrechnungen benutze ich halbe Milligramme, das Mittel wird wieder auf ganze abgerundet.

[2] Auf eine Einheit der letzten Dezimale des Koeffizienten kommt es kaum an, denn sie macht für die extremen Temperaturen 800 und 1000° 1 mg aus.

3. KBr.

t	g	g_{900}
787	4.231	4.061
880	4.092	4.062
945	3.993	4.061

$g = 4.061 - 1.51\,t'$
$s = 1.991 - 0.80\,t'$

4. NaBr.

t	g	g_{900}
785	4.683	4.5115
848	4.591	4.5135
909	4.501	4.514
954	4.431	4.5115

$g = 4.513 - 1.49\,t'$
$s = 2.2125 - 0.80\,t'$

Die Unregelmäſsigkeiten werden wohl zum gröſsten Teil an Fehlern der Temperaturbestimmung liegen. Da diese Fehler immer um 1 mg herum liegen werden, hat es keinen Zweck, genauer als auf ganze Milligramme zu wägen.

Tabelle 2. Einfluſs des 0.15 mm-Drahtes.

1. KCl.

t	g mit 0.15 mm-Draht	g mit 0.1 mm-Draht	Differenz
840	3.019	3.021	2
915	2.935	2.941	6
1000	2.848	2.850	2
			Mittel: 3 mg

2. NaCl.

t	g mit 0.15 mm-Draht	g mit 0.1 mm-Draht	Differenz
849	3.112	3.1115	−0.5
899	3.053	3.061	8
960	2.992	2.999	7
			Mittel: 5 mg

3. KBr.

t	g mit 0.15 mm-Draht	g mit 0.1 mm-Draht	Differenz
785	4.232	4.235	3
854	4.125	4.130	5
913	4.035	4.041	6
974	3.944	4.949	5
			Mittel: 5 mg

Da der Fehler für die fast gleich dichten und auch sonst so ähnlichen Salze KCl und NaCl kaum verschieden sein dürfte, habe ich für beide das Mittel 4 mg angenommen. Vergleicht man diese Zahl mit den 5 mg für KBr, so beträgt der Fehler immer etwa 0.13 $^0/_0$ des Gesamtwerts, oder das kapillar aufsteigende Flüssigkeitsvolumen ist bei dem 0.15 mm-Draht um etwa 2.6 cmm gröſser als bei dem 0.1 mm dicken. Bei letzterem schätzte ich es (S. 353) auf 1—2 cmm. Aber auf diesen Wert kommt es, wie schon dort

gesagt, nicht an, wenn er nur bei den geschmolzenen Salzen und den Aichflüssigkeiten etwa gleich ist. Aus den mit dem dickeren Draht gemachten Bestimmungen dagegen erhält man die wahrscheinlichst richtigen, wenn man die Werte von g um 0.13 % vermehrt. Für die Gleichgewichtsbestimmungen ist das nicht nötig, ich habe sie daher vielmehr alle auf den dickeren Draht bezogen, mit dem alle Bestimmungen aufser den schon erwähnten gemacht wurden.

Um die untersuchten Halogensalze zu erledigen, lasse ich jetzt Chlorlithium folgen.

Tabelle 3. LiCl, mit 0.15 mm-Draht.

t	g	g_{900}
784	2.888	2.7965
857	2.833	2.799
918	2.787	2.801
985	2.734	2.801
801	2.879	2.801

$$g = 2.801 - 0.79\,t'$$
$$s = 1.375 - 0.43\,t'.$$

Man bemerkt, dafs mit der Zeit g_{900} etwas zugenommen hat,[1] wahrscheinlich weil das Salz noch einen kleinen Rest Wasser verloren hat. Eine erhebliche Zersetzung des Chlorlithiums durch Wasserdampf ist während des Versuchs nicht eingetreten, denn ein Tropfen $^1/_{10}$ n. Salzsäure genügte, um der Lösung von etwa einem Gramm der Schmelze ihre neutrale Reaktion wiederzugeben. Rührt das Anwachsen von g_{900} von einem kleinen Wasserverlust am Anfang des Versuchs her, so ist nicht das Mittel aller g_{900}-Werte, sondern 2.801 als wahrscheinlichster Wert zu betrachten. — s ist hier, wie überall, auf den 0.1 mm-Draht bezogen (um 0.13 % vergröfsert).

Versuche mit LiBr wurden wegen Bromwasserstoffabgabe des Salzes beim Trocknen und Schmelzen aufgegeben, nachdem sich als angenäherte Dichte 2.3—0.7 t' gefunden hatte.

II. Karbonate.

Bei den Karbonaten von K, Na, Li und ihren Gemischen mit Chloriden zeigt sich stets eine Abnahme der Dichte mit der Zeit.

---

[1] Dafs diese Zunahme eine nur scheinbare, durch falsche Wahl des Temperaturkoeffizienten hervorgerufene ist, ist ausgeschlossen, da die letzte Beobachtung wieder bei etwa derselben Temperatur wie die erste gemacht ist.

Dieselbe beruht auf Abgabe von Kohlensäure. 4.6 g Lithiumkarbonat verloren nach einstündiger Erhitzung auf etwa 900° 31 mg an Gewicht und 5.7 g Kaliumkarbonat, ebensolange auf 950° gehalten, 37 mg. Die Karbonate selbst können unmöglich so flüchtig sein, dafs sie so viel verlieren, denn bei ihnen zeigte sich keine Spur von Sublimation.

Wegen der Kohlensäureabgabe war hier zuerst der Temperaturkoeffizient so zu wählen, dafs sich die Abnahme von g_{900} möglichst gleichmäfsig über den ganzen Versuch verteilte, dann wurden die Auftriebe für die Zeit gleich nach dem Schmelzen extrapoliert auf Grund der Tatsache, dafs es vom Schmelzen bis zur ersten Wägung immer etwa doppelt so lange dauerte als zwischen zwei aufeinanderfolgenden Wägungen.

Die Art der schon erwähnten Wirkung auf Platin war bei den einzelnen Karbonaten verschieden. Lithiumkarbonat erzeugte einen graugrünen Überzug, Kaliumkarbonat liefs dagegen das Platin blank, löste auch einen schon vorhandenen Überzug ab, und am Boden sammelte sich ein schwarzes Pulver. Natriumkarbonat hielt etwa die Mitte. Der Abnahme des Volumens des Senkkörpers wurde dadurch Rechnung getragen, dafs unter der Annahme, jeder Karbonatversuch habe gleich viel zu der Gesamtabnahme von 28 mg beigetragen, zu den Mittelwerten von g_{900} 1, 2 oder 3 mg hinzugezählt wurden, um die g-Werte für das ursprüngliche Volumen des Senkkörpers zu erhalten. Dann kann zur Berechnung von s immer das Seite 353 angegebene ursprüngliche Volumen benutzt werden.

Tabelle 4. Die Karbonate von K, Na, Li.

1. K_2CO_3.

t	g	g korr.[1]	g_{900} korr.
1036	3.758	3.760	3.870
970	3.810	3.813	3.870
911	3.857	3.861	3.870

$$g = 3.870 - 0.81\, t'$$
$$s = 1.900 - 0.46\, t'$$

2. Na_2CO_3.

	t	g	g_{900}
a)	1048	3.860	3.962
	991	3.899	3.962

[1] Diese Korrektion beruht auf Analogien, da der Versuch selbst keine Extrapolation auf den Anfang gestattet.

b) (spätere Bestimmung)

t	g	g_{900}
893	3.960	3.955
993	3.891	3.955
868	3.931	3.954
933	3.976	3.954

auf den Anfang extrapoliert g_{900} = 3.956, mit Korrektion wegen Abnahme des Senkkörpers: 3.959.

Als richtig angenommen: $g = 3.961 - 0.69\,t'$
$s = 1.9445 - 0.40\,t'$

3. Li_2CO_3.

	t	g	g_{900}	g_{900} korr.
a)	801	3.647	3.588	3.594
	902	3.584	3.585	3.594
	1000	3.522	3.582	3.594
	954	3.548	3.580	3.595
	854	3.604	3.5765	3.5945

$g = 3.595$[1] $- 0.60\,t'$

	t	g	g_{900}	g_{900} korr.
b)	827	3.637	3.595	3.597
	916	3.585	3.594	3.597
	1003	3.534	3.593	3.597
	893	3.597	3.593	3.598
	811	3.642	3.591	3.597
	927	3.574	3.589	3.597

$g = 3.599 - 0.57\,t'$

Als richtig angenommen $g = 3.598 - 0.58\,t'$, da dem zweiten Versuch wegen der geringeren Abnahme von g_{900} mehr Gewicht beizulegen ist.

$s = 1.765 - 0.34\,t'$

III. Sulfate.

Das Kaliumsulfat wurde nicht untersucht, weil es erst über 1000° schmilzt. Aber mit Chlorkalium gemischt schmilzt es niedrig genug, und aus der Dichte des Gemisches läfst sich die des reinen Kaliumsulfats berechnen, wenn man bei der Mischung von KCl und K_2SO_4 dieselbe Volumänderung annimmt, die beim Mischen von Na_2SO_4 mit NaCl eintritt. Doch das Gemisch lieferte keine brauchbaren Resultate. Während der Versuche nahm g ziemlich stark zu, und die Flüssigkeit roch deutlich nach Chlor. Die Zunahme scheint danach auf Festsetzen von Gasblasen auf dem Senkkörper zu beruhen, wodurch sein Volumen und daher auch sein Auftrieb ver-

[1] Mit Korrektion wegen Abnahme des Senkkörpers, die weiter unten nicht mehr erwähnt werden wird.

größert wurde. Die Chlorentwicklung ist um so auffälliger, als sie bei den Mischungen von Na_2SO_4 und Li_2SO_4 mit den entsprechenden Chloriden nicht eintrat.

Dagegen gelang es, aus der Mischung mit Na_2SO_4 und der mit K_2CO_3 die Dichte von K_2SO_4 mit einiger Genauigkeit zu ermitteln. Ich fand etwa $g = 4.00 - 0.9\,t'$, $s = 1.96 - 0.5\,t$.

Tabelle 5. Na_2SO_4 und Li_2SO_4.

1. Na_2SO_4.			2. Li_2SO_4.		
t	g	g_{900}	t	g	g_{900}
906	4.199	4.204	913	4.025	4.034
1014	4.116	4.205	998	3.968	4.0335
900	4.205	4.205	952	3.999	4.034
967	4.153	4.205	853	4.065	4.0335
	$g = 4.206 - 0.78\,t'$			$g = 4.035 - 0.67\,t'$	
	$s = 2.065 - 0.45\,t'$			$s = 1.981 - 0.39\,t'$	

An den neu bestimmten Dichten geschmolzener Salze bemerkt man folgende Regelmäßsigkeiten: die flüssigen Natriumsalze sind immer dichter als die entsprechenden Kaliumsalze, die Lithiumsalze wieder weniger dicht (außer LiBr, das noch schwerer als NaBr ist). Die Molekularvolumina nehmen stets vom Kalium zum Natrium und von da zum Lithium ab. Ferner stufen sich die Dichten bei den Salzen jedes der Metalle in der Reihenfolge ab: Bromid, Sulfat, Karbonat, Chlorid, die Äquivalentvolume[1] in der Reihenfolge: Bromid, Chlorid, Sulfat, Karbonat. Dieselbe Reihenfolge wie die Äquivalentvolume haben die Temperaturkoeffizienten und zwar sowohl die absoluten der Dichten $\left(-\frac{ds}{dt}\right)$ und der Äquivalentvolume als die relativen (die „Ausdehnungskoeffizienten“, $\frac{1}{v}\frac{dv}{dt} = -\frac{1}{s}\frac{ds}{dt}$). Letztere sind, abgerundet und mit 10^5 multipliziert, folgende:

KBr	40	NaBr	36	LiBr	31
KCl	39	NaCl	36	LiCl	31
K_2SO_4	25	Na_2SO_4	22	Li_2SO_4	20
K_2CO_3	24	Na_2CO_3	21	Li_2CO_3	19.

[1] Die Molekularvolume sind bei den Salzen der zweibasischen Säuren größer als bei den Halogensalzen.

Kontrolle durch die dilatometrische Methode.

Zur Kontrolle der Resultate habe ich einige Dichten nach einer dilatometrischen Methode bestimmt. Dazu hatte Herr Prof. TAMMANN die Güte gehabt, von der Firma Dr. SIEBERT und KÜHN in Kassel zwei Gefäfse aus geschmolzenem Quarz („Kieselglas“) anfertigen zu lassen. Sie bestanden aus einem weiteren Teile (etwa 5 cm lang) von 2 ccm Inhalt und einem 6 cm langen Hals, in dem jedes Zentimeter etwa 60 cmm ausmachte. Mit dem einen, nicht graduierten Gefäfs machte ich Vorversuche, bei denen es durch Unvorsichtigkeit zersprang. Dann wog ich das andre, graduierte, mit Wasser aus. Aus dem zu den einzelnen Teilstrichen bestimmten Volumen bei Zimmertemperatur ergibt sich das bei 900° durch Multiplizieren mit 1.0045,[1] für die übrigen Beobachtungstemperaturen kann ohne merklichen Fehler dasselbe Volumen angenommen werden.

Für diese Versuche brauchte ich einen längeren Ofen als für die andern; einen solchen stellte mir Herr Prof. TAMMANN aus seinem Privatgebrauch freundlichst zur Verfügung. In diesem hängte ich das Gefäfs an einem Platindrahtgehänge auf, nachdem ich es mit kleinen Stücken des vorher geschmolzenen Salzes gefüllt hatte; sobald der Inhalt zusammengeschmolzen war, füllte ich nach, so dafs der Inhalt immer flüssig blieb, bis die gewünschte Höhe erreicht war. Die Salzmenge stellte ich durch nachträgliche Wägung fest. Die Ablesung des Meniskus geschah, da eine Spiegeleinrichtung sehr umständlich gewesen wäre und Wärme entzogen hätte, nach schnellem Herausziehen des Rohrs bis zur nötigen Höhe. Das erste Mal verging doch meist zu viel Zeit bis zum Auffinden des Meniskus, ein zweites Mal, nachdem wieder die ursprüngliche Temperatur erreicht war, konnte ich gleich nach der richtigen Stelle sehen und daher genauer ablesen, ehe ein Fallen merklich war. Ich hatte dabei den Eindruck, der Meniskus stehe einen Moment still und beginne dann erst zu fallen.

Das Thermoelement konnte ich natürlich nicht in das Quarzrohr einführen, sondern mufste die Temperatur aufsen messen. In der Mitte des Dilatometergefäfses war die Temperatur um 15° höher als an den Enden desselben, daher sind jedesmal mittlere Temperaturen angegeben.

[1] Nach einer Notiz aus der Phys.-Techn. Reichsanstalt (*Ann. d. Phys.*, 4. Folge, 10 (1903), 446, über den sehr kleinen Ausdehnungskoeffizienten des geschmolzenen Quarzes zwischen 0° und 1000°.

Nach dem Versuch liefs sich das feste Salz mit Wasser leicht aus dem Rohr herauslösen.

In Tabelle 6 bedeutet t die mittlere Temperatur der Flüssigkeit, h die Höhe der Flüssigkeit an der Skala, s_d das hieraus berechnete spezifische Gewicht, s_a das spezifische Gewicht nach der aus den Auftriebbeobachtungen ermittelten Formel.

Tabelle 6. Dilatometrische Versuche.

t	h	s_d	s_a	$1000(s_d - s_a)$
		1. NaCl, 3.441 g.		
881	1.5	1.5105	1.510	0
808	0.35	1.558	1.550	8
957	2.5	1.469	1.469	0
862	1.3	1.5185	1.5205	−2
		2. KBr, 4.549 g.		
860	1.2	2.014	2.023	−9
940	2.35	1.950	1.959	−9
899	1.79	1.980	1.992	−12
817	0.47	2.053	2.0575	−4.5
			Mittel	−8.5

Beim Chlornatrium ist die Übereinstimmung zwischen beiden Methoden vorzüglich bis auf die Beobachtung bei 808°. Dort war vielleicht eine beträchtliche Menge in den kälteren Teil des Rohrs sublimiert, so dafs die Menge, die das gemessene Volumen einnahm, kleiner war als die in Rechnung gezogene: dadurch mufs die Dichte zu grofs erscheinen. Bei höheren Temperaturen blieb das Destillat im engen Teile des Rohres flüssig und konnte daher zurückfliefsen. Bei Bromkalium zeigt sich eine nicht aufgeklärte Differenz von durchschnittlich 0.43 %, die beim Auftriebversuch 17 mg ausgemacht hätte. Leider konnte ich den Versuch nicht wiederholen.

Die Gleichgewichtsbestimmungen.

Haben die Salze 1, 2, 3 und 4 (1 = MR, 2 = M'R, 3 = MR', 4 = M'R') die Äquivalentvolumina v_1, v_2, v_3 und v_4 und ist in einem Gemisch von einem Äquivalent 1 und einem Äquivalent 4 der Bruchteil x umgesetzt (also aus 2 und 3 bestehend), der Bruchteil $1 - x$ unverändert, so würde das Gemisch, wenn keine sekundären Volumenänderungen beim Vermischen einträten, das Volumen $v = x(v_2 + v_3)$

$+ (1 - x)(v_1 + v_4)$ einnehmen. Ist $\bar{v}$ experimentell bestimmt, so berechnet sich daraus:

$$x = \frac{(v_1 + v_4) - \bar{v}}{(v_1 + v_4) - (v_2 + v_3)} \tag{1}$$

Tatsächlich beobachtet ist das Volumen v, es sei durch Volumänderung beim Mischen um φ zu grofs, also $\bar{v} = v - \varphi$. Ist nun die Änderung φ_{12} durch den Versuch bestimmt, die beim Vermischen von einem Äquivalent des Salzes 1 mit einem Äquivalent des Salzes 2 das Gesamtvolumen erfährt (also die Abweichung des Volumens dieser Mischung von der Summe der Äquivalentvolumina der Bestandteile), ebenso die entsprechenden Gröfsen φ_{34}, φ_{13}, φ_{24} für die anderen indifferenten Mischungen, so gestattet folgende Hypothese die Berechnung von φ. Ich setze voraus, dafs die Änderung des Volumens bei der Mischung von je zwei Salzen durch die Gegenwart der anderen Salze nicht beeinflufst wird, und dafs dieselbe proportional der Menge des Salzpaares in der Gleichgewichtsmischung ist. In zwei Äquivalenten dieser machen nun Salz 1 und 2 zusammen ein Äquivalent aus, also bewirkt ihr Zusammentreffen die Volumänderung $^1/_2\,\varphi_{12}$[1], ebenso machen 1 und 3 zusammen ein Äquivalent aus, ihr Zusammentreffen bewirkt also die Volumänderung $^1/_2\,\varphi_{13}$ u. s. w., und die tatsächlich eintretende Volumänderung wird:

$$\varphi = {}^1/_2\,(\varphi_{12} + \varphi_{34} + \varphi_{13} + \varphi_{24}). \tag{2}$$

In den meisten der hier vorliegenden Fälle haben die Volumänderungen φ_{12} und φ_{34} das entgegengesetzte Vorzeichen wie φ_{13} und φ_{24}, wodurch sich der Betrag von φ wesentlich verkleinert.

Die Versuche sind alle nach der Auftriebmethode mit dem dickeren Draht ausgeführt. Abgewogen habe ich nach den Äquivalentverhältnissen auf 0.2 % genau[2] oder noch genauer.

Für die Rechnung benutze ich statt des Äquivalentvolumens, das gleich m/s oder $\frac{Vm}{g}$ ist (wo m das auf O = 16 bezogene Äqui-

[1] Eigentlich nur dann, wenn von Salz 1 und 2 äquivalente Mengen vorhanden sind. Das ist aber in den von mir untersuchten Fällen bis zu einem für diese Korrektion genügenden Grade (vgl. S. 365 unten) der Fall.

[2] Der Einflufs der vorkommenden Fehler auf den Auftrieb g ist prozentisch viel kleiner und beträgt stets weniger als 1 mg, also weniger, als von mehreren anderen Fehlerquellen jede für sich ausmacht.

valentgewicht, V das Volumen des Senkkörpers bezeichnet), zur Vereinfachung der Rechnung den bei konstanter Temperatur proportionalen Ausdruck $m/g = b$, so dafs Gleichung 1 übergeht in

$$x = \frac{(b_1 + b_4) - \bar{b}}{(b_1 + b_4) - (b_2 + b_3)} \tag{1a}$$

und entsprechend statt der Volumänderungen φ die proportionalen Gröfsen $\beta_{12} = \frac{\varphi_{12}}{V} = \frac{v_{12} - (v_1 + v_2)}{V}$, wo $v_{12} = \frac{V(m_1 + m_2)}{g_{12}}$ das Volumen ist, das ein Äquivalent von Salz 1 und ein Äquivalent 2 gemischt tatsächlich einnehmen. $\frac{m_1 + m_2}{g_{12}}$ nenne ich b_{12} und habe $\beta_{12} = b_{12} - (b_1 + b_2)$. Der Betrag

$$\beta = {}^1/_2(\beta_{12} + \beta_{24} + \beta_{13} + \beta_{34}) \tag{2a}$$

ist von b, dem für die Gleichgewichtsmischung gefundenen Wert $\frac{v}{V} = \frac{m_1 + m_4}{g} = \frac{m_2 + m_3}{g}$ abzuziehen, um $\bar{b}$ zu erhalten, den Wert, den man ohne sekundäre Volumänderung finden würde.

Die Volumänderungen indifferenter Mischungen habe ich meist nicht an äquivalenten Gemischen, sondern wegen gewisser Bequemlichkeiten an solchen zu gleichen Gewichtsteilen bestimmt. Dann berechne ich zunächst den Auftrieb, den man ohne Volumänderung beobachten würde, als das harmonische Mittel aus den g = Werten der Komponenten[1] und nenne die Abweichung des beobachteten Auftriebs davon γ. Ich brauche aber eigentlich den entsprechenden Wert für äquivalente Mengen. Unter der einfachen Annahme, dafs beim Vermischen von x Äquivalenten des einen mit $1 - x$ Äquivalenten des anderen Salzes eine mit $x\,(1 - x)$ proportionale Volumänderung auftritt (also eine, die bei reinen Salzen wie natürlich Null und bei äquivalenten Mengen am gröfsten ist), zeigt die Rechnung, dafs γ für äquivalente Mengen und gleiche Gewichtsteile sehr wenig verschieden ist und dafs sich β aus der einfachen Formel ergibt:

$$\beta_{12} = -\gamma_{12}\frac{m_1 + m_2}{g^2_{12}},\ \beta_{34} = -\gamma_{34}\frac{m_3 + m_4}{g^2_{34}},\ \ldots \tag{3}$$

[1] Der Temperaturkoeffizient des berechneten Auftriebs läfst sich aus denen der Komponenten α_1 und α_2 berechnen als $\alpha_m = 2\frac{\alpha_1 g_2^2 + \alpha_2 g_1^2}{(g_1 + g_2)^2}$.

wo γ_{12} . . . und g_{12} . . . sich auf die Mischung zu gleichen Gewichtsteilen beziehen.

Die b = Werte berechne ich direkt nur für 900° und finde ihren Temperaturkoeffizienten, indem ich den von g mit $-\frac{b_{900}}{g_{900}}$ multipliziere. Diese Darstellung von b als lineare Temperaturfunktion ist, wie S. 356 bemerkt, für extreme Temperaturen nicht genau, doch haben die Fehler kaum Einflufs auf x, denn in Gleichung 1 a werden Zähler und Nenner in demselben Sinne und prozentisch fast gleich fehlerhaft.

Tabelle 7. Die Werte von b.

KCl	$25.263 + 9.15\,t'$	KBr	$29.363 + 10.9\,t'$
$^1/_2\,K_2CO_3$	$17.868 + 3.74\,t'$		
NaCl	$19.143 + 6.38\,t'$	NaBr	$22.848 + 7.5\,t'$
$^1/_2\,Na_2CO_3$	$13.394 + 2.33\,t'$	$^1/_2\,Na_2SO_4$	$16.907 + 3.14\,t'$
LiCl	$15.166 + 4.27\,t'$		
$^1/_2\,Li_2CO_3$	$10.292 + 1.66\,t'$	$^1/_2\,Li_2SO_4$	$13.653 + 2.27\,t'$

I. Das Gleichgewicht (K, Na — Cl, CO_3).

Nach Tabelle 7 ist

für KCl + $^1/_2\,Na_2CO_3$ $\quad b_1 + b_4 = 38.655 + 11.5\,t'$,
für NaCl + $^1/_2\,K_2CO_3$ $\quad b_2 + b_3 = 37.01 \;\; + 10.1\,t'$.

Der Differenz von 1.645 stehen folgende Volumänderungen der indifferenten Mischungen gegenüber:

Tabelle 8.

1. Gleiche Gewichtsteile KCl + NaCl. (0.1 mm-Draht.)

t	g	g_{900}
793	3.104	2.994
855	3.040	2.994
900	2.994	2.994
947	2.946	2.994

$g = 2.994 - 1.03\,t'$
berechnet[1] $3.008 - 1.04\,t'$
$\gamma = -0.014 + 0.01\,t'$
$\beta_{12} = +0.21$

2. Molek. Mengen $K_2CO_3 + Na_2CO_3$.

t	g	g_{900}
902	3.897	3.8985
936	3.871	3.898
981	3.836	3.8975
1033	3.799	3.900
868	3.924	3.900

$g = 3.899 - 0.76\,t'$

$$b_{34} = \frac{m_3 + m_4}{g} = 31.335 + 6.1\,t'$$

berechnet $b_3 + b_4 = 31.26 + 6.1\,t'$
$\beta_{34} = +0.075$

[1] Die „berechneten" Werte von g und b sind die, die das Gemisch ohne Volumänderung beim Vermischen haben müfste.

3. Gleiche Gewichtsteile KCl + K_2CO_3.

t	g	g korr.[1]	g_{900} korr.
829	3.435	3.437	3.3695
915	3.351	3.354	3.368
1000	3.270	3.274	3.369

$g = 3.369 - 0.95\,t'$ $\gamma = +0.019 + 0.04\,t'$
berechnet $3.350 - 0.99\,t'$ $\beta_{13} = -0.25 - 0.7\,t'$

4. Gleiche Gewichsteile NaCl + Na_2CO_3.

t	g	g korr.	g_{900} korr.
832	3.527	3.529	3.4705
887	3.480	3.483	3.472
939	3.433	3.437	3.4705
998	3.382	3.387	3.471

$g = 3.472 - 0.86\,t'$ $\gamma = +0.022 + 0.4\,t'$
berechnet $3.450 - 0.90\,t'$ $\beta_{24} = -0.21 - 0.5\,t'$

Zwischen dem Kalium- und Natriumsalz derselben Säure zeigt sich Dilatation, zwischen dem Chlorid und Karbonat desselben Metalls Kontraktion. Der dem absoluten Betrag nach gröfste β-Wert ist 0.25, also etwa der siebente Teil der Volumdifferenz zwischen keiner und völliger Umsetzung. Für die Gleichgewichtsmischung wird nach Gleichung 2a $\beta = -0.09 - 0.6\,t'$. Diese Zahlen lassen wohl keinen Zweifel, dafs die Unsicherheit der Hypothese auf S. 364 mehr ausmacht, als alle vorkommenden Beobachtungsfehler. Aber selbst unter den wohl extremen Annahmen, dafs β tatsächlich 0 oder -0.20 sei, würde das mit -0.09 berechnete Resultat nicht gerade entstellt sein.

Für die Gleichgewichtsmischung fand ich, von beiden Seiten ausgehend:

Tabelle 9.

1. KCl + $^1/_2 Na_2CO_3$.

t	g	g_{900}	g korr.
836	3.434	3.377	3.379
896	3.379	3.3755	3.3785
953	3.324	3.371	3.375
1014	3.272	3.373	3.378
840	3.426	3.3725	3.379

$g = 3.379$[2] $- 0.89\,t'$

[1] Nach Analogieen wie bei K_2CO_3 (S. 359).

[2] Wie überall mit Korrektion wegen der Abnahme des Senkkörpers.

2. $NaCl + {}^1/_2 K_2CO_3$.

t	g	g_{900}	g_{900} korr.
840	3.429	3.3745	3.377
892	3.381	3.474	3.378
945	3.330	3.371	3.3775
845	3.420	3.370	3.377

$g = 3.378 - 0.91\,t'$

3. $NaCl + {}^1/_2 K_2CO_3$.

t	g	g_{900}	g_{900} korr.
899	3.374	3.373	3.377
956	3.320	3.371	3.377
904	3.365	3.369	3.377

$g = 3.378 - 0.91\,t'$

Die Änderung während jedes Versuchs kann nicht auf unvollständiger Herstellung des Gleichgewichts beruhen, sonst müſste sie in einem Fall in Zu-, im andern in Abnahme bestehen; auch nicht auf Verdampfen der Chloride, denn dann müſste die Dichte zunehmen, sondern wieder auf Verlust von Kohlensäure. Dem entsprechend ist auch korrigiert. Das Gleichgewicht scheint sich also in der Schmelze momentan herzustellen.

Aus dem Mittel berechnet sich

$$b = 37.78 + 10.1\,t',$$

und nach Abzug von β

$$\bar{b} = 37.87 + 10.7\,t'.$$

Beide Werte liegen ziemlich in der Mitte zwischen $b_1 + b_4$ und $b_2 + b_3$ (S. 366) Es ist

$$(b_1 + b_4) - \bar{b} = 0.785 + 0.8\,t',$$
$$(b_1 + b_4) - (b_2 + b_3) = 1.645 + 1.4\,t',$$

also nach Gleichung 1a:

800°	46.8%	$NaCl + {}^1/_2 K_2CO_3$[1]
900°	47.7%	
1000°	48.5%	

[1] Eine Angabe, ob Gewichts- oder Äquivalentprozente gemeint sind, ist überflüssig, da eine bestimmte Menge eines Gemisches von der Zusammensetzung $KCl + {}^1/_2 Na_2CO_3$ dasselbe Gewicht hat wie die äquivalente Menge eines Gemisches von der Zusammensetzung $NaCl + {}^1/_2 K_2CO_3$.

Nimmt man an, β sei um ± 0.05 falsch und vernachlässigt die übrigen Fehler dagegen, so ist der relative Fehler von x etwa ± 0.06, der absolute etwa $\pm 3\,\%$. Man kann also sagen: innerhalb der Versuchs- und Berechnungsfehler tritt zwischen KCl + $^1/_2 Na_2CO_3$ sowie zwischen NaCl + $^1/_2 K_2CO_3$ gerade halbe Umsetzung ein.

Dies Gleichgewicht ist nun das einzige, das sowohl Ostwald als ich untersucht haben. Ostwald fand nur 13.2 % NaCl + $^1/_2 K_2CO_3$, und damit ist seine Methode auch experimentell widerlegt, denn eine solche Verteilung ist nach meinen Resultaten unmöglich, selbst wenn man ganz unerwartete Volumänderungen annehmen wollte.

II. Das Gleichgewicht (K, Na — Br, CO_3).

Es berechnet sich

für KBr + $^1/_2 Na_2CO_3$ $\quad b_1 + b_4 = 42.755 + 13.2\, t'$,
für NaBr + $^1/_2 K_2CO_3$ $\quad b_2 + b_3 = 40.715 + 11.25\, t'$.

Beobachtet habe ich an äquivalenten Gemischen:

Tabelle 10.

1. KBr + $^1/_2 Na_2CO_3$.

t	g	g_{900}	g_{900} korr.
805	4.250	4.143	4.149
896	4.136	4.1405	4.1505
970	4.054	4.133	4.149
856	4.179	4.129	4.149

$g = 4.152 - 1.13\, t'$

2. NaBr + $^1/_2 K_2CO_3$.

t	g	g_{900}	g_{900} korr.
808	4.236	4.132	4.134
896	4.134	4.1295	4.1325
958	4.065	4.1305	4.134
865	4.169	4.1295	4.133

$g = 4.136 - 1.13\, t'$

Die beiden Versuche weichen so weit voneinander ab, daſs wahrscheinlich bei einem von ihnen ein Fehler beim Abwägen vorliegt. Daher ist diese Bestimmung trotz der gröſseren Differenz zwischen $b_1 + b_4$ und $b_2 + b_3$ ungenauer als die vorige. Das Mittel ist $4.144 - 1.13\, t'$, woraus $b = 41.54 + 11.3\, t'$ folgt.

Nun die Volumänderungen. Für $K_2CO_3 + Na_2CO_3$ war $\beta_{34} = 0.075$. KBr + NaBr habe ich nicht bestimmt und schätze $\beta_{12} = + 0.21$, so grofs wie bei KCl + NaCl.[1]

Tabelle 11.

1. Gleiche Gewichtsteile $KBr + K_2CO_3$.

t	g	g_{900}	g_{900} korr.
856	4.033	3.984	3.988
960	3.913	3.980	3.986
831	4.054	3.977	3.985
895	3.983	3.977	3.987

$g = 3.989 - 1.12\,t'$ $\qquad \gamma = +0.028 + 0.02\,t'$

berechnet $3.961 - 1.14\,t'$ $\qquad \beta_{34} = -0.33 - 0.04\,t'$

2. Gleiche Gewichtsteile $NaBr + Na_2CO_3$.

t	g	g_{900}	g_{900} korr.
798	4.366	4.262	4.267
878	4.278	4.2555	4.263
966	4.189	4.256	4.266
866	4.285	4.2525	4.265

$g = 4.268 - 1.02\,t'$ $\qquad \gamma = +0.051 + 0.02\,t'$

berechnet $4.217 - 1.04\,t'$ $\qquad \beta_{34} = -0.45 - 0.4\,t'$

Für die Gleichgewichtsmischung ergibt sich:

$$\beta = -0.25 - 0.4\,t',$$

also

$$\bar{b} = 41.79 + 11.7\,t'.$$

Ferner ist:

$$(b_1 + b_4) - \bar{b} = 0.965 + 1.5\,t',$$

$$(b_1 + b_4) - (b_2 + b_3) = 2.04 + 1.95\,t'.$$

Es berechnet sich nunmehr:

800°	44.1 %	$NaBr + {}^1/_2K_2CO_3$.
900°	47.2 %	
1000°	50.0 %	

III. Das Gleichgewicht (K, Li — Cl, CO_3).

Es berechnet sich

für $KCl + {}^1/_2Li_2CO_3$ $\qquad b_1 + b_4 = 35.555 + 10.8\,t'$,

für $LiCl + {}^1/_2K_2CO_3$ $\qquad b_2 + b_3 = 33.035 + 8.0\,t'$.

[1] Diese Vermutung findet darin eine Stütze, dafs die Gemische KCl + KBr und NaCl + NaBr, die ich auch untersucht habe, aber sonst nirgends erwähne, keine merkliche Volumänderung zeigen.

Tabelle 12. Gleichgewichtsmischung.

1. $KCl + \frac{1}{2} Li_2CO_3$.

t	g	g_{900}	g_{900} korr.
808	3.301	3.223	3.224
908	3.216	3.223	3.225
965	3.166	3.221	3.224
859	3.256	3.221	3.225

$g = 3.227 - 0.85\, t'$

2. $LiCl + \frac{1}{2} K_2CO_3$.

t	g	g_{900}	g_{900} korr.
812	3.296	3.221	3.227
900	3.218	3.218	3.227
956	3.167	3.2145	3.226
853	3.253	3.213	3.227

$g = 3.229 - 0.85\, t'$

Mittel $g = 3.228 - 0.85\, t'$
$b = 34.58 + 9.1\, t'$.

Tabelle 13. Volumänderungen.

1. Gleiche Gewichtsteile KCl + LiCl.

t	g	g_{900}
803	2.951	2.860
892	2.870	2.8625
996	2.770	2.860
947	2.816	2.860
861	2.898	2.861

$g = 2.862 - 0.94\, t'$
berechnet $2.875 - 0.92\, t'$
$\gamma = -0.013 - 0.02\, t'$
$\beta_{12} = +0.185 + 0.4\, t'$

2. Molekulare Mengen KCl + LiCl.

t	g	g_{900}
810	2.968	2.881
917	2.866	2.8825
1000	2.784	2.881

$g = 2.882 - 0.97\, t'$
$b_{12} = 40.625 + 13.7\, t'$
$b_1 + b_2 = 40.43 + 13.4\, t'$
$\beta_{12} = +0.195 + 0.3\, t'$

3. Molekulare Mengen $K_2CO_3 + Li_2CO_3$.

t	g	g_{900}	g_{900} korr.
848	3.767	3.7285	3.730
950	3.690	3.727	3.7295
1003	3.651	3.727	3.730
899	3.727	3.726	3.730

$g = 3.732 - 0.74\, t'$
$b_{34} = 28.45 + 5.6\, t'$
$b_3 + b_4 = 28.16 + 5.4\, t'$
$\beta_{34} = +0.29 + 0.2\, t'$

4. Gleiche Gewichtsteile $LiCl + Li_2CO_3$.

t	g	g_{900}	g_{900} korr.
794	3.251	3.179	3.182
906	3.174	3.178	3.1825
981	3.121	3.176	3.182
861	3.201	3.1745	3.182
797	3.242	3.172	3.181
905	3.168	3.171	3.1825

$g = 3.184 - 0.68\,t'$ $\qquad \gamma = +0.037 + 0.04\,t'$

berechnet $3.147 - 0.72\,t'$[1] $\qquad \beta_{24} = -0.30 - 0.5\,t'$

$\beta_{18} = -0.25 - 0.7\,t'$

Der Vergleich der beiden Versuche mit $KCl + LiCl$ bestätigt die S. 365 gemachte Annahme. Für die Gleichgewichtsmischung berechnet sich: $\beta = -0.03 - 0.3\,t'$ und $\bar{b} = 34.61 + 9.4\,t'$, also

$$(b_1 + b_4) - \bar{b} = 1.575 + 1.4\,t'$$
$$(b_1 + b_4) - (b_2 + b_3) = 2.52 + 2.8\,t'.$$

Daraus folgt als Gleichgewicht:

$$\left.\begin{array}{ll} 800^0 & 35.9\,\% \\ 900^0 & 37.5\,\% \\ 1000^0 & 38.7\,\% \end{array}\right\} LiCl + {}^1/_2 K_2CO_3.$$

Die Zahlen sind genau genug, um sicher sagen zu können, dafs hier weniger $LiCl + {}^1/_2 K_2CO_3$ vorhanden ist als $KCl + {}^1/_2 Li_2CO_3$.

IV. Das Gleichgewicht ($Na, Li - Cl, CO_3$).

Es berechnet sich

für $NaCl + {}^1/_2 Li_2CO_3$ $\qquad b_1 + b_4 = 29.435 + 8.0\,t'$,

für $LiCl + {}^1/_2 Na_2CO_3$ $\qquad b_2 + b_3 = 28.56 + 6.6\,t'$.

Tabelle 14. Gleichgewichtsmischung.

1. $NaCl + {}^1/_2 Li_2CO_3$.

t	g	g_{900}	g_{900} korr.
800	3.386	3.306	3.310
905	3.300	3.304	3.310
955	3.258	3.302	3.310
844	3.345	3.300	3.310

$g = 3.312 - 0.80\,t'$

[1] Da das Li_2CO_3 vorher längere Zeit geschmolzen war, ist zur Berechnung das g genommen, das es zuletzt gezeigt hatte.

2. $LiCl + {}^1/_2 Na_2CO_3$.

t	g	g	g_{900} korr.
803	3.383	3.3075	3.3115
905	3.303	3.307	3.313
961	3.257	3.3045	3.3125
860	3.333	3.302	3.312
918	3.285	3.299	3.311

$g = 3.314 - 0.78\, t'$

Mittel $g = 3.313 - 0.79\, t'$
$b = 28.835 + 6.9\, t'$.

Tabelle 15. Volumänderungen.

1. Gleiche Gewichtsteile $NaCl + LiCl$.

795	3.012	2.9185
932	2.891	2.9195
1000	2.831	2.920
878	2.945	2.921

$g = 2.921$[1] $- 0.89\, t'$ $\quad \gamma = -0.002$
berechnet $2.923 - 0.89\, t'$ $\quad \beta_{12} = +0.02$

2. Gleiche Gewichtsteile $Na_2CO_3 + Li_2CO_3$.

868	3.781	3.759	3.7605
952	3.724	3.758	3.760
1013	3.688	3.7575	3.7605
897	3.759	3.757	3.7605

$g = 3.762 - 0.66\, t'$ $\quad \gamma = -0.009 - 0.03\, t'$
berechnet $3.771 - 0.63\, t'$ $\quad \beta_{34} = +0.06 + 0.2\, t'$

Es war ferner $\beta_{13} = -0.21 - 0.5\, t'$, $\quad \beta_{24} = -0.30 - 0.5\, t'$

Für die Gleichgewichtsmischung wird $\beta = -0.215 - 0.4\, t'$, also $b = 29.05 + 7.3\, t'$, $(b_1 + b_4) - \bar{b} = 0.385 + 0.7\, t'$,
$(b_1 + b_4) - (b_2 + b_3) = 0.875 + 1.4\, t'$.

Für das Gleichgewicht folgt:

$$\left.\begin{array}{ll} 800^0 & 42.8\,\% \\ 900^0 & 44.0\,\% \\ 1000^0 & 44.8\,\% \end{array}\right\} LiCl + {}^1/_2 Na_2CO_3.$$

Zwischen den drei Gleichgewichtskonstanten in den Systemen ($K, Na - Cl, CO_3$), ($Na, Li - Cl, CO_3$) und ($K, Li - Cl, CO_3$) besteht nach dem Massenwirkungsgesetz eine Beziehung, falls die Konstante einer bestimmten Reaktion in allen drei Medien gleich ist. Bezeichnet x_{12} den Bruchteil $NaCl + {}^1/_2 K_2CO_3$ im ersten, x_{23} den

[1] Angenommen, daſs anfangs noch wasserhaltig.

Bruchteil $LiCl + {}^1/_2 Na_2CO_3$ im 2., x_{13} den Bruchteil $LiCl + {}^1/_2 K_2CO_3$ im 3. System, so mufs sein: $\frac{x_{12}}{1 - x_{12}} \cdot \frac{x_{23}}{1 - x_{23}} = \frac{x_{13}}{1 - x_{13}}$.

Diese Beziehung ist leidlich erfüllt: für x_{13} wurde bei 800, 900, und 1000° gefunden: 35.9 %, 37.5 %, 38.7 %; aus x_{12} und x_{23} berechnet: 39.7 %, 41.7 %, 43.8 %.

Die Abweichung kann allenfalls noch auf Versuchsfehlern beruhen, die Beziehung braucht ja aber auch theoretisch nicht genau zu bestehen.

—

V. Das Gleichgewicht (Na, Li — Cl, SO_4).

Es berechnet sich

für $NaCl + {}^1/_2 Li_2SO_4$ $\quad b_1 + b_4 = 32.795 + 8.6\ t'$
für $LiCl + {}^1/_2 Na_2SO_4$ $\quad b_2 + b_3 = 32.075 + 7.4\ t'$.

Da die Differenz bei den grofsen in Betracht kommenden Volumänderungen ziemlich klein ist, will ich nicht alle beobachteten Zahlen anführen.

Ich fand für die Mischung $NaCl + {}^1/_2 Li_2SO_4$ $g = 3.524 - 0.83\ t'$, $b = 32.23 + 7.6\ t'$, die entgegengesetzte wich stark ab wegen eines durch nachträgliche Analyse festgestellten Fehlers in der Zusammensetzung.

Die Volumänderungen betrugen:

$NaCl + LiCl$	$\beta_{12} = + 0.02$
$Na_2SO_4 + LiSO_4$	$\beta_{34} = - 0.09 + 0.2\ t'$
$NaCl + Na_2SO_4$	$\beta_{13} = - 0.24 - 0.7\ t'$
$LiCl + Li_2SO_4$	$\beta_{24} = - 0.28 - 0.4\ t'$.

Da hier nicht Kontraktionen und Dilatationen einander entgegenwirken, sondern auch K- und Li-Salze derselben Säure durchschnittlich Kontraktion zeigen, wird hier die Richtigkeit meiner Hypothese von S. 364 viel unwahrscheinlicher. Man kann ebenso gut vermuten, dafs die schwächere Kontraktionstendenz zwischen Na_2SO_4 und Li_2SO_4 überhaupt nicht mehr zur Geltung kommt, wenn schon eine stärkere Kontraktion zwischen Chlorid und Karbonat eintritt. Je nachdem ich letzteres annehme oder wie sonst verfahre, erhalte ich für die Gleichgewichtsmischung

$$\beta = - 0.26 - 0.5\ t' \quad \text{oder} \quad \beta = - 0.30 - 0.4\ t'$$
$$\bar{b} = 32.49 + 8.1\ t' \qquad\qquad \bar{b} = 32.53 + 8.0\ t'.$$

für das Gleichgewicht finde ich

im ersteren Falle		im letzteren Falle	
800°	42.5 %	34 %	
900°	42.4 %	37 %	LiCl + $^1/_2 Na_2SO_4$.[1]
1000°	42.3 %	38 %	

Bei der Unmöglichkeit, für das Gemisch von K_2SO_4 und KCl einen zuverlässigen Wert zu finden, habe ich die Gleichgewichte, die dies Salzpaar enthalten, nicht untersucht.

Für das Gleichgewicht (K, Na — Cl, Br) ist bei 900°:

$$b_1 + b_4 \text{ (KCl + NaBr)} = 48.11$$
$$b_2 + b_3 \text{(NaCl + KBr)} = 48.51.$$

Die Differenz ist so klein, daſs ich dies Gleichgewicht nicht untersucht habe. Das Gleiche gilt von den Gleichgewichten zwischen Karbonaten und Sulfaten.

Danach scheinen Salze einwertiger Metalle fast additives Molvolumen zu haben, solange es sich um lauter einbasische oder um lauter zweibasische Säuren handelt, und gröſsere Abweichungen davon nur dann, wenn sichs um eine ein- und eine zweibasische Säure handelt.

Zusammenfassung der Ergebnisse.

1. Es wurden für eine Reihe von geschmolzenen Salzen folgende Dichten zwischen 800° (resp. ihrem Schmelzpunkt, wo er höher liegt) und 1000° gefunden:

KCl	1.450 – 0.00057 (*t* – 900)	NaCl	1.500 – 0.00054 (*t* – 900)
KBr	1.991 – 0.00080 (*t* – 900)	NaBr	2.2125 – 0.00080 (*t* – 900)
K_2CO_3	1.900 – 0.00046 (*t* – 900)	Na_2CO_3	1.9445 – 0.00040 (*t* – 900)
[K_2SO_4	1.96 – 0.0005 (*t* – 900)]	Na_2SO_4	2.065 – 0.00045 (*t* – 900)

LiCl	1.375 – 0.00043 (*t* – 900)
[LiBr	2.30 – 0.0007 (*t* – 900)]
Li_2CO_3	1.765 – 0.00034 (*t* – 900)
Li_2SO_4	1.981 – 0.00039 (*t* – 900)

2. Mit Hilfe von Dichtebestimmungen umsatzfähiger Mischungen in äquivalenten Mengen wurde folgende Verteilung der Salze in der Schmelze bei 900° gefunden. Die Verschiebung des Gleichgewichts mit der Temperatur übersteigt nirgends die Fehlergrenze.

[1] Daſs sich nach den angegebenen Zahlen alle Gleichgewichte zwischen 800° und 900° mehr verschieben als zwischen 900° und 1000°, liegt nur an der Berechnungsweise und hat keine tatsächliche Bedeutung.

$$\begin{Bmatrix} 52\,\% \ (KCl + {}^1/_2 Na_2CO_3) \\ 48 \ \text{,,} \ (NaCl + {}^1/_2 K_2CO_3) \end{Bmatrix} \qquad \begin{Bmatrix} 53\,\% \ (KBr + {}^1/_2 Na_2CO_3) \\ 47 \ \text{,,} \ (NaBr + {}^1/_2 K_2CO_3) \end{Bmatrix}$$

$$\begin{Bmatrix} 63\,\% \ (KCl + {}^1/_2 Li_2CO_3) \\ 37 \ \text{,,} \ (LiCl + {}^1/_2 K_2CO_3) \end{Bmatrix} \qquad \begin{Bmatrix} 56\,\% \ (NaCl + {}^1/_2 Li_2CO_3) \\ 44 \ \text{,,} \ (LiCl + {}^1/_2 Na_2CO_3) \end{Bmatrix}$$

$$\begin{Bmatrix} 60\,\% \ (NaCl + {}^1/_2 Li_2SO_4) \\ 40 \ \text{,,} \ (LiCl + {}^1/_2 Na_2SO_4) \end{Bmatrix}$$

Das Metall mit kleinerem Atomgewicht strebt also zu dem Säureradikal von höherer Wertigkeit.

Diese Arbeit habe ich in dem Ostern 1903 eröffneten Anorganischen Laboratorium zu Göttingen ausgeführt und freue mich, Herrn Professor Tammann meinen tiefempfundenen Dank für die Anregung zu dieser Arbeit und ihre Förderung auszusprechen.

Göttingen, Anorgan.-chem. Laboratorium der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 26. November 1903.

Über Berylliumverbindungen.

Von

F. HABER und G. VAN OORDT.

I. Mitteilung: Über Berylliumhydroxyd.

Als VAUQUELIN[1] 1797 den Beryll mit kaustischem Kali aufschlofs und die nach Abscheidung der Kieselsäure mit Pottasche gefällten Hydroxyde des Eisens, Berylliums und Aluminiums mit Ätzkali auszog, ging ihm die Tonerde mit der einen Hälfte der Beryllerde in Lösung, während die andere Hälfte mit dem Eisenhydroxyd zurückblieb. Da VAUQUELIN zugleich mit grofser Feinheit bewies, dafs die Beryllerde die Tonerde aus dem Sulfat und Alaun verdränge, so war das Hydroxyd des neuen Metalls gekennzeichnet im Vergleich zur Tonerde als schwächer sauer und stärker basisch. Lange danach fanden C. G. GMELIN[2] und der Graf SCHAFFGOTSCH[3] in unabhängigen und gleichzeitigen Untersuchungen, dafs das Berylliumhydroxyd ausfällt, wenn man seine Lösung in Ätzkalilauge verdünnt und erhitzt. Beide geben an, dafs die Fällung unter gewissen Verhältnissen ganz (GMELIN), bezw. beinahe (Graf SCHAFFGOTSCH) vollständig sei, ohne diese Verhältnisse in reproduzierbarer Art zu beschreiben. Über den Zustand des gefällten Berylliumhydroxyds gehen ihre Angaben stark auseinander. Der Graf SCHAFFGOTSCH gibt an, dafs er den Niederschlag kalifrei gewaschen und danach wieder leicht löslich in Kali gefunden habe. Daraus schliefst er folgerichtig, dafs nicht eine besondere Modifikation der Beryllerde entstanden, sondern ein schwerlösliches Kalisalz derselben niedergefallen

---

[1] *Ann. Chim.* [1] **26** (1798), 155 u. 170.
[2] *Pogg. Ann.* **50** (1840), 175.
[3] *Pogg. Ann.* **50** (1840), 183.

sei. C. G. GMELIN begnügt sich damit anzuführen, dafs der Niederschlag nach dem Auswaschen kalifrei sei, und schliefst daraus bereits, dafs er kein Kaliumberylliat, sondern eine besondere Modifikation der Beryllerde darstellt. Dieser Schlufs ist offenbar nicht bindend. Setzt doch z. B. die farblose Lösung des Eisenhydroxyds in starker Natronlauge ihren Eisengehalt in Gestalt weifser Kristalle ab,[1] die beim Auswaschen das gewöhnliche gelbrote Hydroxyd des Eisens liefern, also offenbar eine Natronverbindung des Eisens darstellen, die durch Auswaschen zerlegt wird. Indessen wird der Schlufs C. G. GMELINS durch die andere von ihm angeführte Beobachtung gestützt, dafs seine besondere Modifikation der Beryllerde im Gegensatz zu der älteren bekannten Modifikation in Kaliumkarbonat gar nicht und in Ammonkarbonat fast gar nicht löslich ist. Dagegen teilt seine Modifikation mit der gewöhnlichen die Eigenschaft, in Säuren mit gröfster Leichtigkeit sich zu lösen. Die Entstehung der Modifikation hängt nach C. G. GMELIN von seiner besonderen Arbeitsweise, nämlich dem Erhitzen der Lösung von Beryllerde in verdünnter Kalilauge, ab. Er erwähnt ausdrücklich, dafs sie beim langen Kochen der mit Ammoniak bewirkten gewöhnlichen Beryllerdefällung nicht entsteht und dafs man beim Kochen der Lösung von Beryllerde in Kaliumkarbonat zwar eine Ausscheidung der Beryllerde, aber nicht in der neuen, sondern in der gewöhnlichen Modifikation erhalte.

Auf diesem Punkte ist die Kenntnis des Berylliumhydroxyds lange stehen geblieben, wenngleich man sich im analytisch-chemischen Interesse vielfach bemüht hat, die Bedingungen ausfindig zu machen, unter denen die Beryllerde aus Kalilauge vollständig fällt, während Tonerde vollständig gelöst bleibt. Denn da GMELIN gesagt hatte, dafs sich auf diesem Wege die Scheidung der Erden bewirken liefse, so war bei deren naher chemischer Verwandtschaft und dem Mangel erprobter Methoden zu ihrer Trennung ein erhebliches analytisches Interesse mit der Reaktion verknüpft. Man könnte meinen, dafs es nahe gelegen hätte, zunächst zu bestimmen, wieviel Tonerde einerseits, wieviel Beryllerde andererseits von Kalilaugen verschiedener Konzentration in Lösung gehalten wird, wenn man längere Zeit kocht. Indessen ist man, wie es scheint, allgemein anders vorgegangen, indem man mit undefinierten Mengen starken Ätzkalis hergestellte Lösungen der einzelnen oder der gemengten Hydroxyde entweder auf eine undefinierte oder doch nur auf eine hinsichtlich der gelösten

[1] HABER, *Zeitschr. f. Elektrochem.* 7 (1900), 221.

Menge Beryllerde und Tonerde (aber nicht hinsichtlich des Kalis) bestimmte Konzentration gebracht und alsdann erhitzt hat. Die Resultate führten meist dazu, daſs GMELINS Methode verworfen wurde. WEEREN[1] fand, daſs gelegentlich mehr als $^3/_4$ der Beryllerde in Lösung blieb, HOFMEISTER[2] und JOY[3] erzielten ebenfalls ungünstige Resultate. ZIMMERMANN[4] gelangte allerdings zu stimmenden Ergebnissen, wenn er 1 g der Hydroxyde im Liter einer „richtig" verdünnten Kalilauge (deren Konzentration nicht angegeben wird) erhitzte. Mit Natronlauge aber war die Fällung unvollständig (von 138.8 mg fielen nur 128.6 mg Be). PENFORD und HARPER, deren Ergebnisse wir nur aus zweiter Hand kennen,[5] wollen allerdings auch in stark verdünnter Natronlauge eine vollständige Fällung des Beryllhydroxyds und genaue Trennung von der Tonerde bewirken; doch sagt andererseits HANTZSCH[8], daſs eine Lösung, die 1 Teil Berylliumoxyd auf 12.8 Teile Natron enthält, beim Kochen niemals eine auch nur annähernd quantitative Beryllerdeabscheidung gibt.

Lassen wir die von GMELIN angeregte analytische Frage beiseite, ob aus der gemeinsamen Lösung der Beryllerde und Tonerde in Ätzalkali der eine Stoff quantitativ ohne den anderen durch Kochen gefällt werden kann, so finden wir nicht viel über die Beryllerde in der Literatur. VAN BEMMELEN[6] hat die Wassergehalte derselben und ihre Veränderungen unter wechselnden Verhältnissen untersucht. Von seinen Ergebnissen ist für uns hier von Belang, daſs zweifellos unter allen von uns innegehaltenen Versuchsbedingungen niemals das Hydroxyd des Berylliums in das Oxyd überging. RUBENBAUER[7] hat die Löslichkeit frisch mit Ammoniak gefällter Beryllerde bestimmt. Seine Daten geben wir später zum Vergleich mit unseren Beobachtungen in abgeänderter Berechnung wieder. HANTZSCH[8] schlieſslich hat durch Leitfähigkeitsmessungen in stark verdünnter beryllhydroxydhaltiger Natronlauge nachgewiesen, daſs sich das frisch gefällte

[1] *Pogg. Ann.* **92** (1854), 91. In dem Urteil über die technisch präparative Unbrauchbarkeit des GMELINschen Verfahrens, stimmt mit WEEREN überein DEBRAY, *Ann. chim. phys.* [3] **34** (1855), 5.

[2] *Journ. prakt. Chem.* **76** (1859), 3.

[3] *Journ. prakt. Chem.* **92** (1869), 230.

[4] Dissertation, Berlin 1887.

[5] CLASSEN, Ausgewählte Methoden der analytischen Chemie. Band I, Braunschweig 1901. S. 717.

[6] VAN BEMMELEN, *Journ. prakt. Chem.* **26** (1882), 227.

[7] RUBENBAUER, *Z. anorg. Chem.* **30** (1902), 331.

[8] *Z. anorg. Chem.* **30** (1902), 338.

Hydroxyd gegenüber dem Ätzalkali als Salzbildner betätigt, und durch analoge Versuche an anderen Hydroxyden die Reihenfolge festgestellt, in der sich Aluminium, Beryllium, Germanium, Blei, Zink und Zinn als Säuren und Basen der Stärke nach folgen.

Wir haben nun bei Versuchen das Beryllium darzustellen das Verhalten des Berylliumhydroxyds etwas näher studiert und dabei eine Reihe von Beobachtungen gemacht, die geeignet erscheinen, die Widersprüche der älteren Angaben von Gmelin und dem Grafen Schaffgotsch aufzuklären und ein genaues Bild von dem chemischen Verhalten dieses Hydroxyds zu geben. Wir sind dabei genötigt gewesen sehr ins Einzelne zu gehen. Wir wollen das Ergebnis zunächst in allgemeiner Form vorwegnehmen:

Das Berylliumhydroxyd altert und ist in seinem Frisch- oder Jugendzustand chemisch von der stabilen Modifikation, der es zustrebt, auf das erstaunlichste verschieden. Während seine jüngste Form eine sehr voluminöse Masse darstellt, die begierig Kohlensäure anzieht, in Kaliumkarbonat, Ätzalkali, Ammonkarbonat und Säuren leicht löslich ist, ist seine stabile Altersform körnig, wenig empfindlich gegen Kohlensäure, unlöslich in Kaliumkarbonat, fast unlöslich in Ammonkarbonat und verdünntem Ätzalkali, und so schwer angreifbar durch Säuren, dafs verdünnte Essigsäure binnen 24 Stunden in der Kälte fast garnichts, verdünnte Salzsäure unter gleichen Bedingungen nur einen kleinen Teil in Lösung bringt und selbst heifse konzentrierte Salzsäure mehrere Minuten einwirken mufs, ehe das Hydroxyd eine klare Lösung gibt. Diese Altersform wird durch zehnfach normales Ätznatron rasch in der Hitze und langsam bei gewöhnlicher Temperatur gelöst. Diese Veränderung der Eigenschaften läfst sich schrittweise verfolgen. Sie tritt nicht nur dann ein, wenn eine Ätzalkalilösung des Hydroxyds gekocht wird, und die von C. G. Gmelin beschriebene spielend in Säuren lösliche Modifikation stellt weder den Endpunkt noch eine irgend ausgezeichnete Stufe im Verwandlungsgang des Hydroxyds dar; vielmehr vollzieht sie sich stets im Fortgang der Zeit und die Siedhitze einerseits, die ätzalkalische Reaktion des anwesenden Wassers andererseits sind lediglich beschleunigende Mittel. So ist es zugleich richtig und unrichtig, wenn C. G. Gmelin sagt, dafs aus der Lösung der Jugendform in Kaliumkarbonat die gewöhnliche, d. h. die in Alkali leicht lösliche Modifikation fällt, denn die Alkalilöslichkeit derselben hängt nur davon ab, wie lange man das Erhitzen fortsetzt. Wenn aber C. G. Gmelin angibt, dafs die grofse Alkali-

löslichkeit unter ammoniakhaltigem Wasser beim langen Kochen nicht verloren geht, so ist das unzutreffend und nur dadurch zu erklären, daſs Gmelin unter langem Kochen vermutlich nicht stundenlanges, sondern nur minutenlanges Kochen verstanden hat.

Auf die Veränderlichkeit des Berylliumhydroxyds hat schon van Bemmelen im Anschluſs an Berthelot[1] hingewiesen, der beim Chrom- und Aluminiumhydroxyd die Erscheinung des Alterns angemerkt hat. Van Bemmelen sieht das Wesen der Verwandlung in einer Veränderung des Hydratzustandes. Cl. Immerwahr[2] ist dem Vorgang des Alterns (Unlöslicherwerdens) bei schwer löslichen Metallsalzen und Hydroxyden mehrfach bei Gelegenheit von Potentialmessungen begegnet. Herz[3] hat beim Aluminiumhydroxyd und bei verschiedenen Metallsalzen verwandte Beobachtungen chemischer Natur gemacht. Hantzsch[4] hat das Altern und die damit verknüpfte Veränderung der chemischen Eigenschaften bei manchen Metallhydroxyden (Zink, Aluminium, Chrom, Eisen) zusammengestellt, und dabei im Anschluſs an Ostwald den Gedanken vorgebracht, daſs die freiwillige Abnahme der Oberflächenenergie für sich allein oder im Zusammenhang mit Änderung des Hydratzustandes die beobachteten Löslichkeitsverminderungen bedingen kann. Beim Berylliumhydroxyd, bei welchem bisher klares chemisches Tatsachenmaterial nicht zur Verfügung stand, ist diese Erscheinung wohl am ausgeprägtesten und auffallendsten unter allen bisher studierten Hydroxyden, da die Verwandlung der Eigenschaften so weitgehend und so vielseitig ist, daſs man beim ersten Anblick nicht glauben möchte, in der Frischform und Altersform denselben chemischen Stoff vor sich zu haben.

Experimentelles.

Wir gingen von rein weiſsem, basischem Berylliumkarbonat aus, das aus Ammonkarbonatlösung erhalten war. Es war in Ammonkarbonat völlig löslich und gab mit Salpetersäure auf einem Stückchen Filtrierpapier in der Platinspirale verglüht, dann mit Kobaltnitrat befeuchtet und wieder geglüht, keinerlei Tonerdereaktion.

---

[1] *Ann. Chim. Phys.* [5] 4 (1875), 174.

[2] *Zeitschr. f. Elektrochem.* 7 (1901), 477 und Dissertation, Breslau.

[3] *Z. anorg. Chem.* 25 (1900), 155; 28 (1901), 474; 27 (1901), 310.

[4] *Z. anorg. Chem.* 30 (1902), 338. Man vergl. die Darlegung verwandter Gedanken bei Berthelot, Essai de Mécanique Chimique (1879) II, Buch IV, Cap. 7, S. 178 u. 187.

Seine salzsaure Lösung gab beim Eingiefsen in eine ammoniakalische Lösung von Ammoniumkarbonat, der reichlich Ammonoxalat beigefügt war eine klare Flüssigkeit, aus der sich nach eintägigem Stehen nur eine Spur weifser Flöckchen abgeschieden hatte. In konzentrierter Salzsäure löste sie sich mit gelblicher Farbe und bei dem von Krüss und Moraht[1] bei ihrer Atomgewichtsbestimmung des Berylliums beschriebenen Behandlung mit Schwefelammonium erhielt man eine kleine Menge braunschwarzen Sulfids. Das Präparat war also rein bis auf die soeben erwähnte Spur fremder Substanz, deren Natur Krüss und Moraht nicht festgestellt haben, und der wir einige nähere Versuche gewidmet haben. Es fand sich, dafs die Verunreinigung in einer kleinen Menge Eisen besteht, die auf das überraschende und hartnäckigste sich im Beryllium versteckt. Krüss und Moraht stellen allerdings in Abrede, dafs jene Verunreinigung Eisen ist, weil das Sulfid, das sie fällen, ihnen ein weifses Hydroxyd liefert. Auch wir fanden, dafs das Sulfid nach dem Lösen in Säure mit Ammoniak ein fast weifses Hydroxyd liefert. Aber dies liegt wohl nur an der Gegenwart von Beryllerde, die uns das Hydroxyd des Eisens einhüllt und seine Färbung verschleiert. Dafür konnten wir nachdem wir das Sulfid (oxydierend) zum Chlorid gelöst hatten, mit grofser Intensität die Reaktion gegen Rhodankalium und Äther wie gegen gelbes Blutlaugensalz erhalten, die für Eisen so charakteristisch sind. Auch hatte diese Chloridlösung genau das Verhalten einer Eisenchloridlösung gegen Salzsäure und Wasser. Sie wurde gelb durch konzentrierte Salzsäure, durch Wasserzusatz wieder farblos und durch neue Mengen konzentrierte Salzsäure namentlich in der Hitze wieder gelb. Auch das Absorptionsspektrum stimmte überein mit dem einer gleichfarbigen Eisenchloridlösung. Die Angabe von Krüss und Moraht, dafs das von dieser Verunreinigung befreite Berylliumhydroxyd sich farblos in konzentrierter Salzsäure löst, hat anscheinend nicht vollen Glauben gefunden. Hebt doch Treadwell (1904) in der vierten Auflage seiner „Qualitativen Analyse" (Seite 392) die gelbe Lösungsfarbe des Hydroxyds in konzentrierter Salzsäure hervor. Um so mehr legen wir Gewicht darauf, hier Krüss und Morahts Angabe zu bestätigen. Das reine Hydroxyd löst sich farblos. Über eine einfache Methode dieses reine Hydroxyd zu bereiten, wollen wir später berichten. Für die hier in Rede stehenden Versuche macht diese Spur Eisens nichts aus.

[1] *Ann. Chem.* **260** (1890), 161 u. **262** (1891), 38.

Das basische Berylliumkarbonat lieferte beim Glühen pro 1 g 444.6 mg BeO.

Das benutzte Ätznatron war aus Natrium hergestelltes (KAHLBAUMsches) Präparat und zwar von einer Lieferung, deren besondere Reinheit F. HABER früher[1] konstatiert hatte. Soweit Ätzkali benutzt wurde, diente das reinste im Handel erhältliche Präparat. Die daraus bereiteten Laugen wurden unter sorgsamen Luftabschlufs aufbewahrt. Sie enthielten eine kleine Menge Kohlensäure, aber bei der Titration mit Phenolphtalein und Methylorange in der Kälte brauchten wir niemals mehr als 20.4 ccm Normalsäure zum Umschlag des Methylorange, wenn wir mit 20.2 ccm den Phenolphtaleinumschlag beobachteten.

Alle Versuche mit alkalischen Flüssigkeiten wurden in Gefäfsen aus besonders widerstandsfähigem Glas (Jenenser Glas, Wiener Geräteglas) ausgeführt.

1. Wir haben uns zunächst gefragt, wie grofs die Löslichkeit möglichst junger Hydroxydformen in Natronlauge ist. Hierbei konnten wir hinsichtlich der konzentrierten Natronlaugen die Angaben von RUBENBAUER benutzen, während hinsichtlich der ganz verdünnten HANTZSCH berichtet hat, dafs 8 Mole Natron stets genügen um 1 Mol $Be(OH)_2$ in Lösung zu halten. RUBENBAUER verwendete Berylliumhydroxyd, das mit Ammoniak gefällt und gröblich vom anhaftenden Wasser befreit war. Wir haben zwei verschiedene Wege eingeschlagen. Erstlich lösten wir basisches Berylliumkarbonat in möglichst wenig Salzsäure und gossen diese Lösung in eine Natronlaugenmenge ein, welche nicht zureichte, um alles zu lösen (oder umgekehrt Natronlauge in die Berylliumchloridlösung). Diese Natronlauge wurde filtriert, ihr azidimetrischer Titer mit Phenolphtalein als Indikator kalt gemessen und der Berylliumgehalt des Filtrates in einem aliquoten Teil gewichtsanalytich (durch Ansäuern, Kochen, Zusatz von Ammoniak in der Siedehitze) bestimmt. Auf der anderen Seite haben wir Berylliumchloridlösung bei 0° mit eiskaltem Ammoniak gefällt, mit Eiswasser (nicht bis zur vollständigen Entfernung von Chlorammon) einige Male gewaschen und danach mit $^1/_1$-norm. Natronlauge behandelt, wobei wir nicht so viel anwandten, dafs alles gelöst wurde.

Bei dem ersten Versuch, bei dem wir das Eingufsverfahren benutzten, zweigten wir einen Teil der trüben Lösung ab und liefsen

---

[1] *Zeitschr. Elektrochem.* 7 (1900), 219.

ihn drei Wochen stehen, filtrierten dann und fanden in 45 ccm 0.0545 g BeO entsprechend pro 1 l 1.211 g BeO. Derjenige Teil, den wir alsbald abfiltriert hatten, ergab in 50 ccm 0.0622 g BeO bei der Normalität 0.390 *n* entsprechend 1.244 g BeO pro 1 l. Einen anderen Anteil von 50 ccm der alsbald filtrierten Lösung erhitzten wir 5 Stunden am Rückflufskühler auf einem Wasserbade (Rückflufskühler mit Natronkalkrohr verschlossen). Dabei entstand ein starker, körniger Niederschlag, der heifs abfiltriert, ausgewaschen und bestimmt wurde. Er lieferte 0.0604 g BeO, während 0.0027 g BeO aus dem Filtrat gewonnen werden konnten. Dies gibt zusammen 0.0631 g, während die direkte Bestimmung 0.0622 g geliefert hatte. Von ursprünglichen 1.24 g BeO waren also nach dem Kochen noch 54 mg in der Lösung verblieben. Daraus ist ersichtlich, dafs ursprünglich auf 7.93 Mole Ätznatron 1 Mol $Be(OH)_2$ bei Zimmertemperatur gelöst war. Beim Erhitzen fielen 95.66 % des gelösten Berylliumhydroxyds, so dafs danach 183 Mole Ätznatron erforderlich waren, um 1 Mol Berylliumhydroxyd in Lösung zu halten. Die Löslichkeitsabnahme betrug also rund das 23 fache. Wir werden weiter sehen, dafs diese Zahl für die Löslichkeitsabnahme im vorliegenden Falle zwar noch einer kleinen Korrektur bedarf, aber der Gröfsenordnung nach sich unter wechselnden Verhältnissen wiederfindet. Vorerst haben wir weiter zu berichten, dafs uns das Bedenken aufstiefs, ob die Lösung auch für die jüngste Berylliumhydroxydmodifikation gesättigt war. Das Hydroxyd nämlich, welches sich nicht löst, ist bei solchen Eingiefsversuchen nicht gallertig voluminös, sondern flockig und leicht absetzend. Ein solches flockiges Hydroxyd stellt eine gealterte Form dar, die als solche schwerer oder wenigstens langsamer löslich ist. Aus der Gegenwart überschüssigen Berylliumhydroxyds in dieser gealterten Form kann also nicht geschlossen werden, dafs die Lösung an der jüngsten und löslichsten Form gesättigt ist. Auch wird es danach nicht überraschen, dafs man bei den Löslichkeitsversuchen nicht scharf reproduzierbare Werte erhält. Im vorliegenden Falle konnten wir leicht nachweisen, dafs die Lauge noch fähig war, eine gewisse weitere Menge Berylliumhydroxyd zu lösen. Von der filtrierten Lösung, (die durch Eingiefsen des Berylliumchlorids in Natronlauge erhalten war) versetzten wir nämlich weitere 200 ccm mit 25 ccm $^1/_1$-norm. NaOH und dann mit 25 ccm einer wässrigen Berylliumchloridlösung (die 0.4448 g BeO enthielten). Nun wurde wieder filtriert und die Alkalinität wie der Berylliumhydroxydgehalt in früherer Weise bestimmt. Die Lauge

war jetzt 0.386 fach normal und enthielt jetzt 0.0725 g BeO in 50 ccm entsprechend 1.45 g BeO im Liter. Dem entspricht ein Atomverhältnis Be : Na = 1 : 6.65, und das Verhältnis zwischen den Molen Natronlauge, welche bei Zimmertemperatur ausreichen, um ein Mol $Be(OH)_2$ zu lösen, und denen, die erforderlich sind, um dieselbe Menge nach mehrstündigem Kochen bei Siedhitze in Lösung zu halten, ist danach zu korrigieren in 1 : 27.5.

Wir haben den Versuch mehrfach wiederholt:

a) 3 g basisches Berylliumkarbonat wurden in möglichst wenig verdünnter Salzsäure gelöst, auf 50 ccm mit Wasser verdünnt, in 250 ccm 0.6 fach norm. NaOH eingegossen und kräftig umgeschüttelt. Das Filtrat enthielt im Liter 388 Millimole Natron (azidimetrisch mit Phenolphtalein kalt bestimmt) und in 50 ccm 0.0765 g BeO, entsprechend 1.530 g BeO pro Liter und 6.35 Atomen Na auf ein Atom Be.

b) 1.5 g basisches Berylliumkarbonat wurden in möglichst wenig verdünnter Salzsäure gelöst, auf 40 ccm mit Wasser verdünnt, in 100 ccm $^1/_1$ normaler Natronlauge eingegossen und kräftig umgeschüttelt. Das Filtrat enthielt im Liter 483 Millimole Natron (azidimetrisch mit Phenolphtalein kalt bestimmt) und in 100 ccm 0.1688 g BeO, entsprechend 1.688 g BeO pro ein Liter und 7.15 Atome Na auf ein Atom Be.

c) Genau wie b), nur dafs die Berylliumchloridlösung nur auf 30 ccm vor dem Eingiefsen verdünnt wurde. Das Filtrat enthielt im Liter 540 Millimole NaOH und in 50 ccm 0.1264 g BeO, entsprechend 2.528 g BeO pro ein Liter und 5.34 Atome Na auf 1 Atom Be.

Diese Zahlen lehren im Vergleich mit den später bei Lösung des mit Ammoniak gefällten Hydroxyds beobachteten Werten, dafs das Eingufsverfahren etwas niedrigere Zahlen liefert. Zur Kennzeichnung des Einflusses, den die Art des Eingiefsens etwa übt, wurde die Reihenfolge vertauscht und in die mit Wasser auf 100 ccm verdünnte Lösung von 2 g basischem Berylliumkarbonat in Salzsäure 110 ccm $^1/_1$ norm. Natronlauge rasch eingegossen. Das Filtrat enthielt 383 Millimole Natron pro Liter und 0.0818 g BeO in 50 ccm entsprechend 1.636 g BeO pro Liter und 5.86 Atome Na pro 1 Atom Be.

Die Versuche mit bei 0° durch Ammoniak gefälltem Hydroxyd schliefslich ergaben:

540 Millimole-Ltr. Natron und 0.1167 g BeO in 40 ccm
bezw. 647 „ „ „ „ 0.0540 g BeO „ 15 „

Aus diesem Abschnitt geht soviel hervor, dafs Berylliumhydroxyd in einer Konzentration von 1.24 g BeO pro Liter in nahezu 0.4 fach normaler Lauge auch in Gegenwart ungelösten Hydroxyds, das eine Keimwirkung üben kann, bei wochenlangem Stehen nur wenige Zentigramme pro Liter absetzt. Es zeigt sich ferner, wie nach Rubenbauer vorauszusehen, dafs die zur Lösung des Hydroxyds erforderliche Menge des Natrons mit der Verdünnung wächst und dafs die Löslichkeiten nicht scharf repeduzierbar und von der Arbeitsweise in einigem Umfange abhängig sind. Wie grofs die Löslichkeit junger Hydroxydformen ist, lehrt Tabelle I. Die Löslichkeitsabnahme durch Kochen beträgt etwa 96—97 % der Löslichkeit. Dafs alle Versuche bei Zimmertemperatur gemacht wurden, aber ohne Thermostaten und dafs, wo nicht anders angegeben, das Filtrieren dem Fällen und kurzem Umschütteln sofort folgte, sei noch angemerkt.

Wir stellen die Ergebnisse in Tabelle I neben jene von Rubenbauer.

Tabelle I.

Millimole Natron im Liter	BeO gelöst g im Liter	Atomverhältnis Be : Na	Bemerkungen
3770	39.54	1 : 2.4	von Rubenbauer mit durch Ammoniak gefälltem Hydroxyd ermittelt
1990	16.32	1 : 2.9	
1460	12.25	1 : 3.0	
730	4.975	1 : 3.7	
649	3.6	1 : 4.5	v. uns mit durch Ammoniak gefällt. Hydroxyd ermittelt
540	2.92	1 : 4.6	
540	2.53	1 : 5.3	von uns nach dem Eingufsverfahren ermittelt
483	1.69	1 : 7.1	
383	1.64	1 : 5.9[1]	
388	1.53	1 : 6.3	
386	1.45	1 : 6.6	
390	1.24	1 : 7.9[2]	

In Molen $Be(OH)_2$ pro Liter Lauge beträgt die Löslichkeit nach vorstehenden Daten für recht junge Formen rund bei Zimmertemperatur

[1] Mit Vertauschung der Ordnung des Zusammengiefsens.
[2] Ungesättigt, wie zuvor beschrieben (S. 384).

NaOH:	1.99 norm.	0.65 norm.	0.39 norm.
$Be(OH)_2$:	0.66	0.144	0.06 Mole-Liter.

Unsere Aufmerksamkeit wandte sich nun zu der Frage, ob die beim Kochen der alkalischen Lösung in Versuchsgruppe 1 beobachtete Löslichkeitsabnahme auf 54 mg-Ltr. auch dann eintritt, wenn eine mit Ammoniak gefällte junge Modifikation unter Wasser gekocht wird. Der Versuch 2 bestätigte dies in der Tat.

2) 1 g basisches Berylliumkarbonat wurde in möglichst wenig verdünnter Salzsäure gelöst, die Lösung auf 300 ccm verdünnt, auf 0° abgekühlt und eisgekühltes Ammoniak unter kräftigem Umschwenken bis zur alkalischen Reaktion zugefügt. Der gallertige Niederschlag wurde dreimal durch Dekantieren mit Eiswasser gewaschen, danach auf ein Filter gebracht, noch etwas nachgewaschen und 5 Stunden mit Zusatz von 100 ccm Wasser im kochenden Wasserbade erhitzt. Dabei wurde er kompakt und setzte sich leicht ab. Dann wurde er abfiltriert, zwischen Fliefspapier abgepresst und 36 Stunden bei Zimmertemperatur mit 100 ccm etwas mehr als $^1/_2$ norm. Natronlauge geschüttelt. Danach wurde filtriert. 50 ccm des Filtrats ergaben 0.0026 g BeO, entsprechend 52 mg-Ltr. Die mit Phenolphtalein als Indikator (kalt) bestimmte Alkalität war 0.482fach normal. Es war also die gelöste Menge innerhalb der Versuchsfehler dieselbe die wir früher nach dem Kochen mit etwas schwächerer (0.39 fach norm.) Lauge und heifs filtrieren gefunden haben. Wir werden weiterhin sehen, dafs die Steigerung der Temperatur von 20° auf 100° die Löslichkeit alter Modifikationen bei den stark verdünnten Natronlaugen etwas vermehrt. Ebenso wirkt die Vermehrung der Konzentration. Die etwas verdünntere heifse Lauge und die konzentriertere kalte stimmen in diesem Falle genau in bezug auf die Löslichkeit überein, da sich dabei die beiden Einflüsse der Temperatur- und der Konzentrationsänderung kompensieren. Der Unterschied ist aber insofern fühlbar als zuvor 183 Mole, hier aber 231 Mole Natron auf 1 Mol gelöstes Berylliumhydroxyd entfallen. In jedem Falle darf man schliefsen, dafs das Erhitzen unter reinem Wasser eine nahezu gleiche Erniedrigung der Löslichkeit beim Berylliumhydroxyd bewirkt, wie das Kochen der alkalischen Berylliatlösung.

Im Hinblick auf Gmelins gegenteilige Angabe wurde andererseits das Erhitzen mit Ammoniak gefällten und völlig ausgewaschenen Hydroxyds unter Zusatz von 10 %igem Ammoniak im siedenden

Wasserbad am Rückflufskühler 5 Stunden durchgeführt. Schon nach einer Stunde ist die anfangs gelatinöse Masse leicht absetzend geworden. Nach $2^1/_2$ Stunden wurden von neuem 50 ccm $20^0/_0$iges Ammoniak zugefügt. Nach 5 Stunden roch der Kolbeninhalt noch stark nach Ammoniak.

Beim Schütteln mit $^1/_2$ norm. Natronlauge ging eben nur soviel in Lösung, dafs in 25 ccm nach dem Filtrieren eine Spur Berylliumhydroxyd gefällt werden konnte. Die Menge desselben wurde nicht quantitativ bestimmt, da es offenbar war, dafs das Resultat dasselbe war, wie bei dem zuvor beschriebenen Kochen mit Wasser.

3. Wir stellten nun eine gröfsere Reihe von Versuchen mit solchem Beryllhydroxyd an, welches aus Chloridlösung mit Ammoniak gefällt, ausgewaschen, auf porösem Ton gröblich getrocknet und dann eine Woche im Vakuum über Schwefelsäure entwässert und dadurch pulvrig geworden war. Bei diesen Versuchen diente eine andere Natronlauge, welche nicht ganz so rein war und deren Gehalt an mit Ammoniak fällbaren Verunreinigungen wir in 2 Analysen zu 0.0005 bezw. 0.0007 g in 20 ccm $^2/_1$ norm. Natronlauge ermittelten. Die Bestimmungen wurden so ausgeführt, dafs bei 20—23° bezw. bei 50—53° je 24 Stunden lang ein Volumen von 50 ccm Lauge mit viel überschüssigem Berylliumhydroxyd geschüttelt und in 10 ccm des Filtrats das gelöste Hydroxyd bestimmt wurde. Das Abfiltrieren geschah bei derselben Temperatur wie das Schütteln. Auch wurde nach zweistündiger Behandlung bei 100° dasselbe ausgeführt, wobei entsprechend auch bei 100° filtriert wurde.

(S. Tabelle II, S. 389.)

Vergleicht man die Mole-Ltr. BeO in IIa mit den Werten Seite 386 für junges Hydroxyd, so findet man sie etwa 30 mal kleiner. Die bestimmten Gewichte sind für die kleinste Konzentration ($^1/_2$ norm.) so niedrig, dafs die Werte durch die Wägefehler getrübt sein müssen. Die daraus berechneten Atomverhältnisse sind deshalb eingeklammert. Indessen sind sie von den Werten, die früher angegeben wurden, nicht erheblich verschieden. Indem wir (2) mit verdünnter Natronlauge heifs gealtertes Hydroxyd benutzten, fanden wir, wie unter 1 beschrieben, dafs bei 100° in 0.39 norm. Lauge 1 Mol $Be(OH)_2$ auf 183 Mole Natron in Lösung blieb. Indem wir unter Ammoniak heifs gealtertes Hydroxyd kalt mit verdünnter Lauge 36 Stunden schüttelten, brachten wir in 0.482 fach normalem Natron bei gewöhnlicher Temperatur auf 231 Mole Natron 1 Mol $Be(OH)_2$ in

Tabelle II.[1]

Normalität	Temperatur	gef. BeO in 10 ccm	BeO g-Liter	Atomverhältnis Be : Na	BeO Mole-Liter
		a			
$^1/_2$ norm.	20—23°	0.0006 g	0.060	(1 : 208)	(0.0024)
$^1/_1$ „	20—23°	0.0017 g	0.170	1 : 147	0.0068
$^2/_1$ „	20—23°	0.0057 g	0.570	1 : 88	0.0227
		b			
$^1/_2$ „	50—53°	0.0008 g	0.080	(1 : 156)	(0.0032)
$^1/_1$ „	50—53°	0.0023 g	0.230	1 : 123	0.0091
$^2/_1$ „	50—53°	0.0090 g	0.900	1 : 58	0.0360
		c			
$^1/_2$ „	100°	0.0008 g	0.080	(1 : 156)	(0.0032)
$^1/_1$ „	100°	{ 0.0032 g 0.0027 g	0.290	1 : 83	0.0108
$^2/_1$ „	100°	0.0102 g	1.020	1 : 49	0.0408

Lösung. Hier finden wir (Tabelle II a und c) bei $^1/_2$ norm. Lauge 156 Mole NaOH in der Hitze und rund 200 Mole in der Kälte erforderlich. Daraus ist zu schliefsen, dafs das Trocknen bei gewöhnlicher Temperatur das Hydroxyd ebenso schwer löslich macht, wie die früheren beschriebenen Alterungsmethoden.

Um auch die Zahlen (Tab. II) für $^1/_1$ n. Natronlauge mit solchen zu vergleichen, bei denen das Altern durch Kochen einer alkalischen Berylliatlösung bewirkt war, haben wir 3 g basisches Karbonat mit möglichst wenig Salzsäure in Chlorid verwandelt, mit Überschufs an $^{10}/_1$ norm. Natronlauge als Berylliat gelöst, verdünnt, $2^1/_2$ Stunden auf dem Wasserbade erhitzt, die körnige Fällung heifs völlig aus

---

[1] Einige Versuche wurden so gemacht, dafs in einer Eisenbombe Berylliumhydroxyd mit Natronlauge $^1/_2$ Stunde im Ölbade auf 140° erhitzt, dann auf ca. 100° abgekühlt, die Bombe geöffnet und der Inhalt bei ca. 100° filtriert wurde. Diese Versuche hätten zur exakten Durchführung eine besondere und feinere Versuchseinrichtung erfordert. Auch gelangte meist eine geringe Menge Eisen aus dem Material der Bombe stammend in die Lösung. Immerhin lehrten diese Bestimmungen, dafs die Löslichkeit mit dem Aufstieg der Temperatur weiter zunimmt. So fanden wir in 20 ccm 0.368 fach norm. Lauge 2.2 mg BeO, in 10 ccm 0.5 fach norm. Lauge 1.9 mg BeO, in 20 ccm $^1/_1$ norm. Lauge 8.2 mg, in 10 ccm bei einem neuem Versuch mit derselben Lauge 3.1 mg. In 2 fach bis $2^1/_4$ fach norm. Lauge fanden wir bei mehreren Versuchen 13 bis 18 mg. Mehrfach zeigten diese Laugen nach dem Filtrieren alsbald schwache freiwillige Trübung bezw. geringe Abscheidung, die in einem Falle zu $^1/_2$ mg BeO aus 50 ccm Lösung in besonderer Analyse bestimmt wurde.

gewaschen und einen aliquoten Teil von ihr 2 Stunden in 0.97fach normaler Natronlauge erhitzt, wobei dieselbe auf 50 ccm 0.0132 g BeO, entsprechend 0.264 g BeO pro Liter aufnahm. Daraus berechnen sich auf 1 Mol BeO 91.8 Mole NaOH, während Tabelle IIc mit befriedigender Übereinstimmung 83 Mole NaOH für $^1/_1$ norm. NaOH ausweist. Nun sollte man von einer solchen Lösung erwarten, daſs sie beim Erkalten einen namhaften Teil des Hydroxyds absetzt, da für $^1/_1$ norm. Lauge die Löslichkeit in der Kälte, wie Tabelle IIa zeigt, merklich kleiner ist. Als wir aber einen Teil der eben erwähnten, heiſs filtrierten Lösung 24 Stunden bei Zimmertemperatur stehen lieſsen, fand zwar eine Abscheidung statt, dieselbe war aber winzig klein, denn wir hatten danach noch immer, wie eine neue Analyse lehrte, auf 93.3 Mole Natron 1 Mol $Be(OH)_2$ in der Lösung. Es herrschte also Übersättigung. Wir prüften noch nach, daſs beim Schütteln mit $^1/_1$ norm. Lauge bei Zimmertemperatur die gelöste Menge wirklich viel kleiner ist, als diesen 93.3 Molen entspricht. Wir benutzten einen anderen aliquoten Teil des Hydroxyds, dessen Altern mit Ätzalkali wir eben beschrieben haben, und dehnten das Schütteln auf 48 Stunden aus. Wir fanden danach in 100 ccm der 0.985fach normalen Lauge 0.0151 g BeO also 0.151 g im Liter, entsprechend 163.07 Molen Natron pro 1 Mol Berylliumhydroxyd, während die Tabelle IIa in befriedigender Übereinstimmung 147 Mole ausweist. (Die Zahlen in Tabelle II sind nicht im Hinblick auf die kleine mit Ammoniak fällbare Verunreinigung der Lauge korrigiert, die früher angegeben wurde. Da diese für 10 ccm $^1/_1$ norm. Lauge 0.00015 g beträgt, so würde ihre Berücksichtigung im vorliegenden Falle 0.155 g BeO im Liter und 161 Mole NaOH pro Mol BeO ergeben. Aber es ist klar, daſs die analytischen Zahlen nicht so genau sind, daſs man auf solche Unterschiede gröſseres Gewicht legen dürfte.)

Wir haben schlieſslich noch eine Lösung hergestellt, welche 0.025 g BeO in $^1/_2$ Liter 0.106fach normaler reinster Natronlauge enthielt und diese Lösung unter Abschluſs von Kohlensäure längere Zeit auf dem Wasserbade erhitzt. Sie trübte sich stark, und das Filtrat enthielt 0.0040 g BeO gelöst, während 0.021 g als körniges Hydroxyd gefallen waren. Die Löslichkeit sinkt also in 0.1 norm. Natronlauge bei 100° C. auf 0.32 Millimole Berylliumhydroxyd pro Liter, während 331 Mole Natron für 1 Mol $Be(OH)_2$ zur Lösung bei dieser Konzentration und Temperatur erheischt werden.

Wir stellen zunächst die beobachteten in Tabelle II noch nicht

aufgeführten Werte für das Atomverhältnis von Beryllium zu Natron bei gealterten Berylliumhydroxydformen in 100° heifser Lauge zusammen mit dem der Tabelle II entnommenen Werte für 2.0 fach norm. Lauge.

NaOH:	0.106	0.39	0.97	2.0 norm.
Mole NaOH:	331	183	91.8	49 pro 1 Mol $Be(OH)_2$.

Aus diesen Daten läfst sich schliefsen, das GMELINS Methode der analytischen Trennung von Beryllhydroxyd und Aluminiumhydroxyd, mit Natron ausgeführt, analytisch genaue Werte nicht geben kann, weil die Löslichkeit des Hydroxyds beim Altern zu grofs bleibt. Denn wenn man beim Lösen in konzentrierter Ätzlauge, Verdünnen und Kochen auch etwa von anfänglichen $2^1/_2$ Molen Natron pro Mol $Be(OH)_2$ auf 330 Mole Natron pro Mol $Be(OH)_2$ gelangt, so besagt dies doch, dafs 0.8 $^0/_0$ der Berylliumhydroxydmenge dabei nicht fällt. Sehr wesentlich aber wird man über dieses Verhältnis ($2^1/_2$: 330) kaum hinauskommen, ohne die Grenzen handlicher Verdünnungen zu verlassen.[1] Wenn aber diese Trennung mit Alkali für analytische Zwecke nicht einladend ist, so legen doch die mitgeteilten Bestimmungen den Gedanken nahe, sie präparativ, freilich in abgeänderten Formen zu benutzen. Die Schwäche des GMELINschen Vorschlages liegt darin, dafs die Mengen des Ätzalkalis, welche im Verhältnis zur Tonerde und Beryllerde verwendet werden sollen, ganz aufser acht gelassen sind. Ja man wird durch die dem GMELINschen Vorschlage zu Grunde liegende Annahme, dafs eine Lösung beider Hydroxyde in Ätzalkali vor der Trennung (durch Kochen) eintreten mufs, zur Anwendung eines grofsen Alkaliüberschusses herausgefordert. Da auch die Konzentration des Alkalis nicht berücksichtigt ist, so besteht eine weitere Unsicherheit, die wiederum zu einem grofsen Alkaliüberschusse verleitet, damit nicht, wie ZIMMERMANN (l. c.) gefunden hat, Tonerde beim Kochen etwa mitfällt. Die Daten, welche wir hier mitgeteilt haben, geben einen anderen Standpunkt an Hand. Wenn wir voraussetzen, es liege

[1] Als wir 0.025 g $Be(OH)_2$ in 1 l 0.050 fach norm. Natronlauge längere Zeit erhitzten, dann mehrere Tage bei Zimmertemperatur stehen liefsen und darnach filtrierten, war in $^1/_2$ l des Filtrates nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure und Zugabe von Ammoniak in der Siedehitze eine sehr kleine Menge Berylliumhydroxyd sicher nachweisbar. Quantitative Abscheidung findet also auch hier durch Kochen der Ätznatronlösung nicht statt. Aber HANTZSCH geht zu weit, wenn er auch annähernd quantitative Fällung negiert.

ein Gemenge der Hydroxyde in jenem Verhältnis vor, welches dem Vorkommen beider Erden im Beryll (unserem wichtigsten Berylliummineral) entspricht (ca. 13 BeO : 16 Al_2O_3), so können wir zunächst mit nur so viel ca. $^1/_2$ norm. NaOH erhitzen, als erforderlich ist, um die Tonerde sicher in Lösung zu bringen und zu halten. Dabei geht nur eine technisch aufser Betracht bleibende, sehr kleine Menge des Berylliumhydroxyds in die Lösung, während weitaus die Hauptmenge in gealterter Form zurückbleibt. Andererseits liegt der Versuch nahe das Altern unter Wasser oder durch Trocknen vorzunehmen und danach mit der eben nötigen Menge $^1/_2$ norm. bis $^1/_1$ norm. Lauge kalt zu extrahieren, um wieder eventuell eine nur sehr kleine Menge Berylliumhydroxyd in die Lösung zu bringen. In der Tat ist die Löslichkeit durch Trocknen gealterten Aluminiumhydroxyds im Vergleich zu dem, was wir eben vom Berylliumhydroxyd berichtet haben, überaus grofs, wofür wir als Beleg einige Zahlen bringen, die wir mit sogenannter essigsäure-löslicher Tonerde (E. Merck) ausgeführt haben, die jahrelang unter den Laboratoriumsreagenzien in trockenem Zustande gestanden hatte. Wir führen nur wenige Daten an, obwohl wir zahlreiche Bestimmungen ausgeführt haben, da wir auf die Reinigung und Trennung des Berylliums später zurückkommen wollen.

Normalität der NaOH	Gramme Al_2O_3 im Liter
0.49	9.27
0.99	13.90
2.00	14.40

Sie sind bei 20—23° durch 24 stündiges Schütteln gewonnen und aus der gewichtsanalytischen Bestimmung der Tonerde in jeweils 10 ccm Lauge hergeleitet.[1] Die Löslichkeit dieser alten Modifikation der Tonerde in $^1/_2$ fach und $^1/_1$ norm. Natronlauge stieg mit der Temperatur nicht sehr stark und erreichte bei 100° 11.25 bezw. 20.30 g Al_2O_3 im Liter. Wenn man zu jungem Berylliumhydroxyd eine zur Lösung unzureichende Menge Ätzalkali setzt und 2 Stunden auf 100° erhitzt, so ist danach die ganze Menge in die stabile Altersform übergegangen. Überschüssige Tonerde aber altert unter gleichen Bedingungen nicht im entferntesten so stark. Wir fanden bei Tonerde die 2 Stunden unter einer unzureichenden Menge

[1] Sie liegen den Werten nicht sehr fern, die Herz, *Z. anorg. Chem.* **25** (1900), 155 angegeben hat.

$^1/_2$ norm. NaOH erhitzt war eine Abnahme der Löslichkeit im Verhältnis von rund 1 : 0.7. Wir gingen so vor, dafs wir 9.0 g der essigsäure-löslichen Tonerde mit 200 ccm $^1/_2$ norm. Natronlauge 2 Stunden bei 100° hielten, heifs filtrierten und den ungelösten Rückstand von neuem 3 Stunden mit $^1/_2$ norm. Natronlauge bei 100° behandelten. Diese Natronlauge ergab nach dem Abfiltrieren in 20 ccm 0.1592 g Al_2O_3 entsprechend 7.96 g Al_2O_3 pro Liter, während (wie zuvor angegeben) eine frühere Behandlung mit $^1/_2$ norm. Natronlauge 11.25 g pro Liter geliefert hatte. Dies lehrt zusammengehalten mit den Ermittelungen über die Löslichkeit der durch Trocknen gealterten Hydroxyde, dafs die Tonerde unter ihrer ätzalkalischen Lösung wie beim Trocknen ungemein viel schwerer altert, so dafs der Unterschied im Verhalten für die präparative Trennung der Erden einen reichlichen Spielraum gewährt.

4. Wir wenden uns nun zu den anderen Eigenschaften des Berylliumhydroxyds. Der Graf Schaffgotsch hat angegeben, dafs ihm aus Kalilauge beim Kochen ausgeschiedenes Beryllhydroxyd nach dem Auswaschen wieder leicht löslich in verdünnter Kalilauge war. Er hat daraus geschlossen, dafs die Fällung nur an der Schwerlöslichkeit des Berylliates liege. Nachdem wir diese Anschauung durch die Versuche mit Ammoniak (2) widerlegt haben, ergab sich die Frage, ob der Graf Schaffgotsch nicht insofern im Rechte sei, als etwa beim Kochen der alkalischen Lösung von Beryllhydroxyd im ersten Momente ein Niederschlag fällt, der nach dem Auswaschen ein so junges Beryllhydroxyd darstellt, dafs dasselbe in verdünnter Lauge löslich ist. Dem ist in der Tat so. Wir lösten 0.5 g basisches Berylliumkarbonat in der eben nötigen Menge Salzsäure, setzten 10 ccm 10fach norm. Natronlauge zu, welche das anfangs fallende Hydroxyd glatt wieder lösten, gossen die alkalische Lösung in eine reichliche Menge zwischen 90° und 100° befindlichen Wassers und kochten. Sobald ein flockiger Niederschlag eben erschien, wurde die Flamme sofort entfernt, filtriert und mit kaltem Wasser völlig ausgewaschen. Der ausgewaschene Niederschlag löste sich nun in $^1/_1$ norm. NaOH in der Tat leicht und klar, ebenso in $^1/_2$ norm. NaOH. Auch von der Lauge, aus der er gefallen war, die nach dem Ergebnis alkalimetrischer Bestimmung 0.23 fach norm. in bezug auf Natronlauge war, wurde er in beträchtlicher Menge aufgenommen. Wurde dagegen eine kleine Menge der nicht ausgewaschenen Fällung, die zurückbehalten worden war, in die abgekühlte Mutterlauge gebracht, so löste sie sich nicht ganz wieder. Der Graf

Schaffgotsch hat also in allen tatsächlichen Angaben recht, aber seine Beobachtungen beziehen sich lediglich auf den Zustand der Fällung im ersten Momente. Wie labil diese Formen sind, erkennt man daraus, daſs, als wir nun denselben Versuch mit Kalilauge wiederholten, die ausgefällte und ausgewaschene Modifikation weder in $^1/_1$ norm. Kalilauge, noch in $^1/_1$ norm. Natronlauge erheblich löslich war, aber in verdünnter warmer Salzsäure spielend gelöst wurde. Hier sind wir also offenbar zufällig über die Altersstufe des Graf Schaffgotschschen Präparates hinaus gerückt, aber noch nicht über die des Gmelinschen, welcher von seiner in verdünntem Alkali schwer löslichen Modifikation die groſse Leichtlöslichkeit in Säuren betont.

5) C. G. Gmelin sagt, daſs Berylliumhydroxyd aus Kaliumkarbonat in der „gewöhnlichen", das heiſst in nicht alkalilöslicher Modifikation beim Kochen fällt. Wir versetzen Berylliumchloridlösung mit 10fach normaler Kaliumkarbonatlösung, wobei es sich völlig klar löste, verdünnten mit der doppelten Menge Wasser und kochten kurze Zeit. Der ausfallende flockige Niederschlag wurde abfiltriert und etwas mit Wasser gewaschen. Danach war er in $^1/_1$ norm. NaOH leicht löslich. Aber er stellte unzweifelhaft eine gealterte Modifikation vor, denn er löste sich in der Kälte in 10fach normalem Kaliumkarbonat zwar reichlich, aber äuſserst langsam und nicht vollständig, und auch bei Gegenwart von sehr viel 10fach normalem Kaliumkarbonat blieben ungelöste Anteile übrig. Auf der anderen Seite fanden wir, daſs jene Altersstufe des Hydroxyds, welche man erhält, wenn man die Lösung des Hydroxyds in Natronlauge längere Zeit kocht und den Niederschlag völlig auswäscht, im chemisch-analytischen Sinne in 10fach normalem kohlensaurem Kali ganz unlöslich ist. Aber man erhält den Altersgrad des Berylliumhydroxyds, welcher dasselbe ganz unlöslich in Kaliumkarbonat macht, auch ohne Zuhilfenahme des Ätznatrons mit Kaliumkarbonat allein. So fanden wir, als wir ein mit der eben nötigen Menge Kaliumkarbonat aus Beryllchloridlösung gefälltes Berylliumhydroxyd unter Zusatz von 200 ccm $^1/_2$ normaler K_2CO_3-Lösung 6 Stunden am Rückfluſskühler im kochenden Wasserbade erhitzten, daſs das anfangs schleimige Hydroxyd kompakter wurde und danach in 10fach norm. K_2CO_3 ganz unlöslich ist. Dieser Versuch lehrte zugleich sehr deutlich, daſs das Erhitzen mit Kaliumkarbonat den Fortschritt des Alterns lange nicht so begünstigt, wie das Kochen mit reinem, mit ammoniakhaltigem Wasser und vor allem mit ätzalkalischem

Wasser. Denn diese durch sechsstündiges Kochen unter Kaliumkarbonatlösung erhaltene, in kaltem 10fach normalem Kaliumkarbonat ganz unlösliche Altersstufe ging in $^1/_1$ normaler Natronlauge (wie ein Parallelversuch zeigte) merklich stärker in der Kälte in Lösung, als ein unter Ätznatronlösung gekochtes Hydroxyd, wenngleich es diesem in seiner Alkalilöslichkeit immerhin ungemein viel näher stand als frischgefälltem Hydroxyd. Noch deutlicher zeigte sich dies bei dem analogen Versuch, bei dem lediglich statt $^1/_2$ norm. Kaliumkarbonat $^1/_2$ norm. Soda diente. Nach dreistündigem Erhitzen auf dem Wasserbade war der (ausgewaschene) Niederschlag in $^1/_1$ norm. Natronlauge wie in verdünnter Salzsäure leichtlöslich. Als ein Teil desselben Niederschlages weitere 4 Stunden mit $^1/_{10}$ norm. Natriumkarbonatlösung erhitzt wurde, ging er in einen älteren Zustand über und war nun, nach dem Auswaschen, in Natronlauge ($^1/_1$ norm.) höchst schwerlöslich und in verdünnter Salzsäure gab er erst nach vierstündigem Stehen bei Zimmertemperatur eine klare Lösung. Bei dem Versuch mit Kaliumkarbonat trafen wir also zufällig die von GMELIN unter Ätzalkali gewonnene leicht säurelösliche Altersstufe, bei dem mit Soda zuerst eine jüngere, danach eine ältere als die GMELINsche Stufe.

Im Fortgang des Alters verschwindet also die Löslichkeit in kaltem Kaliumkarbonat schon, bevor die Löslichkeit in verdünntem kalten Ätzalkali auf den Mindestwert (Abschnitt 2 und 3) gesunken ist.

Will man beurteilen, wie jung eine Modifikation des Berylliumhydroxyds ist, so gibt ihr Verhalten gegen viel $^{10}/_1$ norm. Kaliumkorbonat dafür ein gutes Mittel. Setzt man nämlich diese zu einer Berylliumchloridlösung im Überschuſs hinzu, so daſs das Hydroxyd im Augenblicke seines Entstehens auch bereits mit einer groſsen Menge Kaliumkarbonat zusammentrifft, so löst es sich glatt und wenn genug Kaliumkarbonat vorhanden ist, bleibt diese Lösung selbst beim Kochen klar. Fällt man die Berylliumchloridlösung mit einem sehr geringen Überschuſs von Kaliumkarbonat und wartet danach eine Weile, ehe man den Überschuſs des Fällungsmittels zusetzt, so tritt danach zwar vollständige Lösung ein, aber nicht momentan, sondern langsam. Die beschriebene, aus verdünnter Kaliumkarbonatlösung beim kurzen Kochen fallende Form, welche nur mehr unvollständig in 10fach normalem Kaliumkarbonat löslich ist, stellt einen weiteren Fortschritt des Alterns dar. Betrachten wir schlieſslich ein mit Ammoniak gefälltes Berylliumhydroxyd,

welches gut ausgewaschen und danach einen Tag sich selbst überlassen ist, so löst sich dieses in der Kälte in dem 10 fach normalen Kaliumkarbonat nur mehr in sehr kleiner Menge (in der Wärme löst sich etwas mehr).

6. Wenn das Verhalten gegen Kaliumkarbonat zur Unterscheidung der Jugendformen des Berylliumhydroxyds geeignet ist, so sind die Altersformen durch ihr Verhalten gegen Säuren zu unterscheiden. Was das Verhalten gegen Ammonkarbonat angeht, so ist es dem gegen verdünnte Natronlauge insofern analog, als eine Altersstufe, die in verdünnter Natronlauge sehr schwer löslich ist, auch in Ammonkarbonat, wie wir uns überzeugt haben, nur spurenweise hineingeht. Wir haben diesen Parallelismus zwischen Löslichkeit in Alkali und in Ammonkarbonat aber nicht quantitativ verfolgt. Was das Verhalten gegen Säuren anlangt, so hat schon die flockige Form, welche man beim mehrstündigen Kochen unter reinem oder schwach ammoniakalischem Wasser erhält, nicht mehr die Eigenschaft, welche Gmelin angibt, sich mit grofser Leichtigkeit in Säuren zu lösen, sondern braucht dazu eine, wenn auch nicht lange Zeit. Aber erst das körnige Produkt, welches man beim längeren Erhitzen unter ätzalkalischem Wasser erhält, ist so schwer angreifbar, dafs es in verdünnter Essigsäure binnen 24 Stunden in der Kälte fast gar nicht, in verdünnter Salzsäure unter gleichen Bedinguugen nur zum kleinen Teil und selbst in konzentrierter heifser Salzsäure nur langsam löslich ist. Um diese älteste Form zu erhalten ist in Gegenwart von Ätznatron ein zweistündiges Erhitzen auf 100° in jedem Falle genügend.

Es schwindet also im Gange des Alterns erst die Löslichkeit in Kaliumkarbonat, dann geht die Löslichkeit in Ammoncarbonat und verdünntem Ätzalkali auf ein Minimum zurück und schliefslich stellt sich die Schwerangreifbarkeit der Säuren ein.

7. Es bleibt noch zu bemerken, dafs wir aus Ätznatronlösung gewonnenes Berylliumhydroxyd nach dem Auswaschen auf einen Gehalt an Natron wie an Kieselsäure geprüft haben. Beim Abdampfen desselben mit konzentrierter Salzsäure ergab sich keine Spur Kieselsäure und als diese Masse mit verdünnter Salzsäure aufgenommen und mit Ammoniak gefällt wurde, lieferte das Filtrat nach dem Abdampfen und vorsichtigen Glühen in der Platinschale nur 1.7 mg eines Rückstandes, während mehrere Dezigramme Berylliumhydroxyd ausgefällt waren. Wie schon Gmelin angegeben hat, ist also die ausgewaschene Fällung lediglich das Hydroxyd des Berylliums.

Schliefslich ist zu bemerken, dafs auch die ältesten Formen des Berylliumhydroxyds, die wir erhielten, von heifser $^{10}/_1$ norm. Ätzalkalilauge stets binnen etwa 20 Minuten in der Kälte und viel rascher in der Wärme in Lösung gebracht werden. Wir verweisen darauf, dafs nach Tabelle II und nach der Zusammenstellung auf Seite 391 die Beträge an gealtertem Berylliumhydroxyd, welche in Ätzalkali-Lauge löslich sind, mit deren Temperatur und Konzentration stark wachsen. Daher kommt es, dafs wir gegenüber heifsem 10/norm. Ätzalkali auch noch die ältesten Modifikationen stark löslich finden. Dafs die stark gealterten Modifikationen hinsichtlich der Löslichkeit in verdünntem Ätzalkali keine nennenswerte Unterschiede mehr aufweisen, so dafs wir schlechtweg von einem Minimum der Alkalilöslichkeit sprechen konnten, welches schon vor dem Eintritt der Säure-Schwerlöslichkeit beim Altern erreicht wird, mag darin begründet sein, dafs sehr kleine Schwankungen der ohnehin geringen Löslichkeit nicht sicher festgestellt werden können. Doch kommen auch noch andere Möglichkeiten in Betracht, die indessen durch die vorliegenden Versuche nicht so sicher begründet werden, dafs wir uns darauf einlassen möchten.

Wie widerstandsfähig eine stark gealterte Modifikation gegen Kohlensäure ist, geht erstens daraus hervor, dafs sie eine Reihe von Tagen an der Luft liegen kann, ohne danach mit verdünnter Salzsäure merklich Kohlensäure zu entwickeln. Zweitens kann man ein solches Hydroxyd kalt und warm mit gesättigter Kaliumbikarbonatlösung eine halbe Stunde behandeln, ohne etwas davon in Lösung zu bringen.

Zusammenfassung.

Berylliumhydroxyd ist in kaltem frischgefälltem Zustand eine sehr voluminöse gallertige Masse, welche leicht Kohlensäure aufnimmt, sich spielend in Kaliumkarbonat, in Ammoniumkarbonat, in verdünntem Ätzalkali und in verdünnten Säuren löst. Durch Erhitzen unter Wasser, unter verdünntem Ammoniak, unter Alkalikarbonat, und ebenso bei gewöhnlicher Temperatur (durch Trocknen), kurz: unter dem Einflufs der Zeit, altert es und verliert dabei alle aufgezählten Eigenschaften. Diese Veränderung ist also nicht, wie nach älterer Literatur anzunehmen war, eine Besonderheit, die dann eintritt, wenn eine verdünnte ätzalkalische Berylliatlösung erhitzt wird und die Form, in welcher das Berylliumhydroxyd aus kochender Ätzalkalilauge fällt, stellt keine besondere Modifikation dar. Der

Vorgang des Alterns geht in der Hitze rascher vor sich als in der Kälte und seine Geschwindigkeit hängt ab von den Stoffen, welche zugegen sind. Heifse ätzalkalische Lösung ist lediglich ausgezeichnet durch eine erhebliche beschleunigende Wirkung. In ihrer Löslichkeit gegen kalte verdünnte Ätznatronlauge unterscheiden sich alte und junge Modifikationen um das 25—30fache. Ein Zustand des Berrylliumhydroxyds, bei welchem dasselbe in verdünnter Ätznatronlauge nicht mehr nachweisbar löslich wäre, existiert nicht. Die Mole Ätznatron, welche erforderlich sind, um 1 Mol $Be(OH)_2$ in stark gealtertem Zustande zu lösen, nehmen an Zahl stark mit der Verdünnung der Lauge zu. Je konzentrierter und heifser die Lauge ist, um so stärker ist der Angriff, den sie bewirkt und heifse 10/norm. Ätzalkalilauge schliefst auch die ältesten Hydroxydformen leicht auf, die von konzentrierter Salzsäure in der Hitze nur langsam und von verdünnter Salzsäure binnen 24 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur nur zum kleinsten Teile gelöst werden. (Die Lösung des Hydroxyds in konzentrierter Salzsäure ist nicht, wie meist angegeben wird, gelb, sondern farblos, es sei denn dafs das Hydroxyd eisenhaltig ist.) Das Verhalten zu Kaliumkarbonat erlaubt die Jugendformen und das zu Säuren die Alterszustände des Hydroxyds einfach zu kennzeichnen. Die Wiedersprüche der älteren Angaben von C. G. Gmelin und vom Grafen Schaffgotsch erklären sich vollständig durch die verschiedenen Altersstufen des untersuchten Hydroxyds. Die Alterungserscheinungen beim $Be(OH)_2$ sind quantitativ von denen beim Eisen und bei der Tonerde vorhandenen stark verschieden.

Karlsruhe i. B., Chem. techn. Institut der Techn. Hochschule.

Bei der Redaktion eingegangen am 10. November 1903.

Theorie des kritischen Zustandes. Verschiedenheit der gasförmigen und flüssigen Materie.

Von

J. Traube.

Mit 1 Figur im Text.

In dieser Zeitschrift, Band **37** (1903), 225, ist unter obigem Titel eine Abhandlung von mir erschienen, welche infolge eines sehr umfangreichen mehrmonatlichen Briefwechsels mit Herrn Sydney Young und neuerer Versuche von Young, mir und insbesondere Herrn Teichner einiger ergänzender Bemerkungen bedarf. Ich kann mich indessen kurz fassen, da Herr Teichner in Drudes Ann. Phys. ausführlich über die nach seiner interessanten Methode der Bestimmung der kritischen Dichte erlangten Ergebnisse berichten wird.

Herr Young, gewifs der zuverlässigste und einer der verdientesten Förderer des kritischen Gebietes, hat mit eingehendstem Interesse die Einwände geprüft, welche im Verein mit Herrn Galitzine u. a. von mir gegen die Theorie von Andrews erhoben worden sind. Wenn auch unser Briefwechsel zu keiner Einigung geführt hat, so ist doch auch Herr Young mit mir darin einig, dafs gewisse Ergebnisse nach Teichners Methode sehr auffallend sind und mit bisherigen Anschauungen im Widerspruch stehen würden. Allerdings hält Young vorläufig an Andrews Theorie fest, während Herr Dr. Teichner und ich durch den Briefwechsel mit Herrn Prof. Young und vor allem durch die neueren Versuche darin bestärkt worden sind, dafs Addrews Theorie nicht ausreicht.

Prof. Young hat uns u. a. mit vollem Recht darauf aufmerksam gemacht, dafs die Erscheinungen bei der kritischen Temperatur aufserordentlich beeinflufst werden durch die geringsten Beimeng-

ungen von Luft oder Zersetzungsgasen. Er hatte die Liebenswürdigkeit, mir ein von ihm selbst mit reinstem Chlorkohlenstoff und einigen Kügelchen von bekannter Dichte gefülltes Röhrchen zu übersenden und andererseits uns die genauen Vorschriften zu schreiben, welche er selbst bei seinen bekanntlich überaus sorgfältigen Arbeiten befolgte. Mit welcher Gewissenhaftigkeit übrigens Teichner bei seinen neuesten Versuchen Youngs Vorschriften beobachtete, möge man aus seiner von mir zitierten Arbeit ersehen. Die Ergebnisse seiner Versuche sind dieselben geblieben: Es wurden Dichteverschiedenheiten von weit mehr als 30% mehrere Grade oberhalb der kritischen Temperatur festgestellt. Es läfst sich mit Sicherheit behaupten, dafs das Volumen von Luft oder Zersetzungsgasen bei Teichners neuen Versuchen nur ein mikroskopisches Bläschen gewesen sein kann. Die Anhänger von Andrews Theorie werden aber behaupten, dafs selbst eine solche minimale Beimengung genügen könne, um grofse Dichteverschiedenheiten oberhalb der kritischen Temperatur herbeizuführen. Da sich eine solche Behauptung nicht ohne weiteres widerlegen läfst, so ist die Frage von besonderer Bedeutung, ob auch Beobachtungen erfolgten, welche im Widerspruch mit Andrews Theorie stehen, und nicht auf Verunreinigungen von beigemengten Gasen zurückzuführen sind. Diese Frage ist (vgl. w. u.) zu bejahen.

Die neueren Versuche haben noch zu dem folgenden Ergebnis geführt: Es zeigte sich, dafs die Materie bei der kritischen Temperatur gegen Temperatureinflüsse fast noch empfindlicher ist, als gegen Verunreinigungen. Eine kurze Beschreibung einiger mit dem von Young gefüllten Rohr ausgeführten Versuche wird dies zeigen.

Young hat mit diesem sorgfältig gefülltem Kügelchenrohr nur einen vorläufigen Versuch ausgeführt. Er führte das Rohr ein in ein mit Luft gefülltes inneres Rohr, welches von einem breiteren Rohr umgeben war, in welchem Bromnaphtalin siedete. Bei dieser Anordnung fand Young, dafs nach ungefähr 20 Minuten langem Erhitzen auf eine Temperatur, welche zirka 0.1° höher lag als die kritische Temperatur ein völliger Dichteausgleich eintrat. Dieses Ergebnis stand zwar mit Andrews Theorie nicht im Einklang, aber der Dichteausgleich erfolgte doch so wesentlich schneller als bei Teichners Versuchen und bei so wesentlich niedriger Temperatur, dafs es schien, als ob Young Recht hätte mit der Vermutung, dafs gröfsere Beimengungen von Gasen die Ursache von Teichners

Beobachtungen gewesen wären, und dafs die Dichteunterschiede vollends verschwinden würden, wenn das Röhrchen absolut frei von solchen Beimengungen sein würde. Prof. Young sandte mir das Röhrchen, und ich fand während der Ferien nun Zeit, zwei Versuche mit demselben vorzunehmen. Ich erhitzte das Röhrchen in dem von Teichner beschriebenen Thermostaten von Galitzine: einem inneren Paraffinrohre, welches von einem mit Filz umkleideten Siederohre umgeben war, in welchem Diphenylamin unter vermindertem Drucke siedete. Diese Erhitzungsart war, wie auch Young zugibt, eine vollkommenere, wie diejenige, welche er selbst bei obigem vorläufigen Versuche angewandt hatte. Dementsprechend fand ich zwar auch einen allmählichen Dichteausgleich 0.1° oberhalb der kritischen Temperatur, angezeigt durch das allmähliche Aufsteigen der Kügelchen, aber es war doch ein mehr als 35 Minuten langes Erhitzen auf jene Temperatur erforderlich. Der Aufstieg und das Untersinken der Kügelchen erfolgte entsprechend ihrer Schwere zum Teil unterhalb, zum Teil oberhalb der kritischen Temperatur so langsam, dafs einzelne Kügelchen etwa 50 Minuten gebrauchten bis zur Erlangung des Endzieles. Es war mir bei Anstellung dieser Versuche indessen aufgefallen, dafs das Aufsteigen feiner Bläschen unterhalb der kritischen Temperatur sowie die Schlierenbildung oberhalb derselben nie völlig verschwunden war, dafs somit Temperaturströmungen stattfanden, welche zwar nur Temperaturdifferenzen anzeigten von höchstens einigen Hundertstel Graden, die aber dennoch ausreichen konnten, um die Divergenz der Ergebnisse von Teichner und denen von Young und mir zu erklären, umsomehr als es mir bekannt war, dafs Teichner bei seinen früheren Versuchen eine noch gröfsere Temperaturkonstanz erzielt hatte.

Diese Vermutung hat sich in der Tat bestätigt. Ich selbst mufste meine Untersuchungen vorläufig abbrechen, hatte aber Gelegenheit mit Herrn Teichner gemeinsam noch einen Versuch mit Youngs Röhrchen auszuführen. Die Temperaturkonstanz war hierbei auch noch keine völlig befriedigende, aber die Temperaturströmungen waren zweifellos weit schwächer, als bei den beiden vorhergehenden Versuchen.

Die Versuchsergebnisse seien durch folgende Zeichnungen veranschaulicht: (Siehe S. 402.)

Die Dichten der Kügelchen waren: 0.678; 0.642; 0.601; 0.566; 0.522; 0.493; 0.456 und 0.422.[1]

---

[1] Es ist indessen eine kleine Unsicherheit in bezug auf die Dichte der Kügelchen vorhanden. Dieselben befanden sich ursprünglich mit einem später

Man erkennt, dafs diese Versuchsergebnisse sich schon sehr den ursprünglichen Resultaten TEICHNERS nähern, obwohl bei diesem Versuche noch keine völlige Temperaturkonstanz erreicht wurde. Ganz besonders aber sei hingewiesen auf Fig. 9. Diesen Stand nahmen die Kügelchen ein 12 Uhr 20 Min., nach begonnenem Abkühlen. Obwohl die Temperatur noch mehrere Zehntel Grade oberhalb der kritischen Temperatur war, und die bekannten dichten

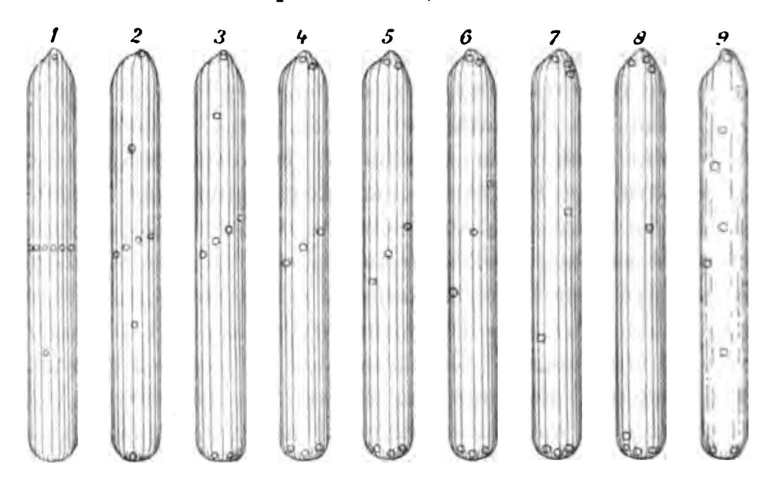


Fig. 1.	11 Uhr	27 Minuten.	0.8° unterhalb der kritischen Temperatur.
„ 2.	11 „	37 „	Die kritische Temperatur ist erreicht, der Meniskus ist verschwunden.
„ 3.	11 „	45 „	0.7° oberhalb der kritischen Temperatur
„ 4.	11 „	58 „	1.7° „ „ „ „
„ 5.	12 „	00 „	2.4° „ „ „ „
„ 6.	12 „	05 „	2.4° „ „ „ „
„ 7.	12 „	10 „	2.4° „ „ „ „
„ 8.	12 „	15 „	2.4° „ „ „ „

Nebel noch nicht sichtbar waren, hatten bereits fünf Kügelchen in verschiedensten Höhen des Röhrchens Stellung genommen. Das ist eine Tatsache, welche nicht auf eine Beimengung von Luft oder Zersetzungsgasen zurückzuführen ist, denn die Luft kann sich doch oberhalb der kritischen Temperatur nicht wieder entmischen!

Dafs lediglich Temperaturströmungen und nicht etwa eine geringe Zersetzung des Chlorkohlenstoffs bei den wiederholten Ver-

zerbrochenen Kügelchen in einem anderen Rohre, doch ist es nicht ganz sicher, ob dem zerbrochenen Kügelchen, wie ich annehme, die Dichte 0.648 zukam.

suchen mit YOUNGS Rohre die Ursache der Abweichungen gewesen waren, folgte aus den überaus charakteristischen Nebelerscheinungen. In Übereinstimmung mit YOUNG beobachtete ich bei den ersten Versuchen mit YOUNGS Rohre bereits 0.8° unterhalb der kritischen Temperatur einen schwachen Nebel im Flüssigkeitsraume, welcher noch unterhalb der kritischen Temperatur allmählich dichter wurde und sich auch auf den unteren Gasraum ausdehnte. Bei der kritischen Temperatur verbreiterte sich der Meniskus zu einem scharf abgegrenzten etwa 1 mm breiten dichten Nebelband, welches durch den dünnen Nebel hindurch sichtbar wurde. Dieses Nebelband verteilte sich allmählich, aber noch 30 Minuten, nachdem der Meniskus verschwunden war, zeigten sich bei einer um 0.6° die kritische überschreitenden Temperatur schwache aber deutliche Nebelerscheinungen. Das deutet auf eine Heterogenität der Materie oberhalb der kritischen Temperatur, welche nicht in Beimengungen von Luft etc. begründet sein kann.

Die so beobachteten Nebelerscheinungen sind aber nur zurückzuführen auf Wärmeströmungen und die dadurch bewirkte Vermischung zweier irgendwie verschiedenartiger Materien, welche noch oberhalb der kritischen Temperatur fortbestehen, denn bei dem oben beschriebenen von mir gemeinsam mit Herrn TEICHNER ausgeführten Versuche traten unterhalb der kritischen Temperatur überhaupt keine Nebel auf, und beim Verschwinden des Meniskus bildete sich ein ganz wesentlich schwächeres Nebelband als bei den Versuchen vorher. Die Intensität der Nebelerscheinungen geht daher völlig parallel den Wärmeströmungen und der dadurch herbeigeführten Diffusion zweier Materien.

Dafs selbst eine gröfsere Beimengung von Luft nicht die Ursache der kritischen Nebel ist, zeigte folgender Versuch:

Ein Rohr wurde mit reinen Äthyläther gefüllt, und es wurde zugeschmolzen, ohne dafs man irgend welche Vorsichtsmafsregeln traf, die Luft vorher auszutreiben, oder eine Zersetzung des Äthers beim Zuschmelzen zu verhindern. Zweifellos enthielt das Röhrchen gröfsere Luftmengen, und dennoch verschwand der Meniskus beim Erhitzen über die kritische Temperatur hier ohne jede Nebelbildung.

TEICHNER hat nun in neuester Zeit nach YOUNGS Vorschrift verschiedene Rohre mit reinstem Chlorkohlenstoff gefüllt und bei diesen Versuchen, über welche in DRUDES Ann. Phys. eingehend

berichtet werden wird, wurde zweifellos eine noch gröfsere Temperaturkonstanz erzielt, als bei obigem Versuche mit Youngs Rohr. Die Kügelchen hielten sich mehrere Grade oberhalb der kritischen Temperatur fast unbeweglich im Röhrchen schwebend, und der Meniskus verschwand fast ohne jede Nebelbildung. Teichner, welcher diese letzten Versuche in Wien ausführte, kam zu einem sehr bedeutsamen Ergebnis. Während obige Erscheinungen eintraten beim Erhitzen im Paraffinbade, konnte Teichner die Wärmeströmungen und einen schnellen Dichteausgleich bei der kritischen Temperatur im luftfreien Röhrchen nicht vermeiden, sobald er das Röhrchen direkt im Dampf von Diphenylamin erhitzte. Hierbei zeigte sich, dafs im letzteren Falle die kritische Temperatur etwa 1.3° höher gefunden wurde, als beim Erhitzen im Paraffinbade. Diese Ergebnisse sind deshalb so beachtenswert, weil Young bei Feststellung des Verlaufes der Dichtekurven in der Nähe der kritischen Temperatur kein Paraffinbad anwandte. Es wäre möglich, um nicht zu sagen wahrscheinlich, dafs das innerhalb 15 Minuten eintretende Gleichgewicht nur deshalb so schnell eingetreten wäre, weil Wärmeströmungen vorhanden waren. Allerdings benutzte Young wesentlich engere Röhren wie Teichner, und dies Problem bleibt daher einstweilen ein offenes, welches aber dringend der weiteren Aufklärung bedarf.

Wenn auch manche der älteren Versuche infolge der neueren Feststellungen zu Bedenken Veranlassung geben, so möchte ich doch hinweisen, dafs folgende Beobachtungen darauf kaum auf eine Beimengung von Luft oder sonstige Verunreinigungen zurückzuführen sein dürften:

1. Es sind hier zu erwähnen die Krümmungen, welche so manche Temperaturkurven physikalischer Eigenschaften, wie Kapillarität, Dichte, Leitvermögen etc. in der Nähe der kritischen Temperatur zeigen. Wenn beispielsweise der Temperaturkoeffizient der Kapillaritätskonstante bis in die Nähe der kritischen Temperatur gradlinig verläuft, um dann plötzlich eine Krümmung zu erfahren, so ist das doch sehr auffallend. Auch, wie Teichner hervorhebt, spricht die allmähliche Verschmelzung der beiden Dichtekurven bei der kritischen Temperatur für eine Löslichkeitskurve, andernfalls sollte man einen scharfen Schnittpunkt erwarten. Auch eine genauere Beobachtung von Amagats Isothermen spricht, wie de Heen

mit Recht bemerkt hat, nicht für die Richtigkeit der bisherigen Auffassung.

2. Die Beobachtungen von Gouy, vergl. meine Mitteilungen Drudes Ann. (4) **8**, 270.

3. Der Versuch von Villard, vergl. dieselbe Abhandlung, S. 278. Eine Wiederholung dieses Versuches wäre dringend erwünscht.

4. Eversheims Versuche, vergl. Z. anorg. Chem. **37** (1903), 240, halte auch ich nicht für einwandsfrei, da die Gegenwart kleiner Luftmengen die Ergebnisse oberhalb der kritischen Temperatur sehr beeinflufst haben könnte. Indessen ist es mir nicht wahrscheinlich, dafs die erhebliche Verschiedenheit des elektrischen Leitvermögens und der Dielektrizitätskonstante der Flüssigkeit unterhalb der kritischen Temperatur, je nachdem man vorher schüttelt oder nicht, auf Beimengungen von Luft zurückzuführen sind. Neuere Versuche wären hier wünschenswert.

Endlich möchte ich mit Herrn Prof. Youngs Erlaubnis Mitteilung machen von folgenden Versuchen zur Bestimmung der kritischen Dichte, welche Herr Young früher ausgeführt, aber nicht eingehender veröffentlicht hat. Young erhitzte die in einem Glasrohre eingeschlossene Substanz über Quecksilber in einem Kompressionsapparate. Durch geringe Änderungen des Druckes konnte er bewirken, dafs bei der kritischen Temperatur der Meniskus an jeder beliebigen Stelle des von der Substanz eingenommenen Raumes verschwand. Geschah dieses in der Mitte des Raumes, so stimmte die kritische Dichte mit der nach der Regel von Mathias berechneten kritischen Dichte überein. Verschwand dagegen der Meniskus oben an der Spitze des Rohres, so mufste infolge der notwendigen Drucksteigerung das Volumen der Substanz so verkleinert werden, dafs die kritische Dichte in diesem Falle um 12—21 % gröfser wurde als die nach dem Satze vom geraden Durchmesser berechnete theoretische Dichte. Hiernach wäre die kritische Dichte um 24—42 % verschieden, je nachdem der Meniskus oben oder unten im Röhrchen verschwindet. Diese Beobachtungen von Young stehen so sehr im Einklang mit den Annahmen von de Heen, Galitzine und mir, dafs ich dieselben hier mitteile. Ich bemerke indessen ausdrücklich, dafs nach Youngs Ansicht kleine Luftmengen oder Zersetzungsgase die Ursache dieser Dichteverschiedenheiten gewesen sind. Ich selbst halte in Anbetracht der Beobachtungen Teichners eine andere Interpretation für wahrscheinlicher.

Die Verschiedenheit der gasförmigen und flüssigen Materie.

Völlig unabhängig von den kritischen Erscheinungen ist von mir aus der Kompressibilität der Atome die Folgerung abgeleitet worden, dafs bei der Vergasung einer Flüssigkeit, deren Molekül aus mehreren Atomen besteht[1], infolge der Überwindung des inneren Druckes nicht nur das Kovolumen, sondern auch das Volumen der Molekeln eine erhebliche Vergröfserung erfährt. Gasonen sind räumlich gröfser als Fluidonen. Ich wies darauf hin, dafs die Annahme verschiedener Werte für b_{gas} und b_{fl} bei konstanter Temperatur auch eine notwendige Folgerung von VAN DER WAALS Zustandsgleichung war, also keineswegs als kühne Hypothese zu bezeichnen ist. Mittlerweile haben sich auch VAN DER WAALS[2] und ebenso GUYE und FRIEDERICH[3] obiger Anschauung voll und ganz angeschlossen. Die zusammengesetzte gasförmige Molekel nimmt daher einen wesentlich gröfseren Raum ein, als dieselbe Molekel im flüssigen Zustande. Wie ich bereits in meiner letzten Mitteilung erwähnte, betrachte ich die Gröfse des Gasons als variabel mit dem Drucke, welcher auf dem Gase lastet, und zwar in hohem Mafse als variabel.

GUYE und FRIDERICH berechnen aus den Isochoren von YOUNG für Isopentan die folgenden b-Werte:[4]

	Flüssigkeit		Dampf		
t^0	v	b_{fl}	v	b_{gas}	b_{gas} / b_{fl}
10	114.55	87.6	43270	1260	14.3
30	118.35	88.2	21635	415	4.7
50	122.63	89.1	11538	428	4.8

t bezeichnet die Temperatur, die Volumgröfsen v und b beziehen sich auf das Molekül. Man erkennt, dafs bei einem mole-

[1] Auch für Quecksilber u. s. w. ist eine Volumvergröfserung der Atome bei der Vergasung wahrscheinlich. Dafs diese Volumvergröfserung bei einatomigen Stoffen die Verdampfungswärme nicht beeinflufst (*Drudes Ann. Phys.* [4] 8 [1902], 300) erklärt sich daraus, dafs hier die Volumenvermehrung keine Arbeitsleistung bedeutet, da kein Affinitätsdruck zu überwinden ist. Ich werde in einer besonderen Mitteilung auf diesen Punkt zurückkommen.

[2] VAN DER WAALS, Akad. d. Wetshap., Amsterdam 21. Juli 1903.

[3] GUYE und FRIEDERICH, *Arch. science phys. et nat. Genf* [4] 13 (1902), 567.

[4] Auch die Gröfse a von VAN DER WAALS ist in ähnlicher Weise wie b eine Funktion des Volumens vergl. die Abhandlung von GUYE und FRIEDERICH und mir *Ann. d. Phys.* [4] 8 (1902), 300.

kularem Gasvolumen von 43270 ccm das Molekül des Gasons nicht weniger als 14.3 mal so grofs sein würde als das Molekül im flüssigen Zustande. Bei Gasen, welche unter minimalen Drucken stehen, würden hiernach die Atome mit ihren Ätherhüllen vielleicht aufserordentliche Gröfsen annehmen können.

Es scheint mir, dafs vom Standpunkte dieser Hypothese aus die bemerkenswerten Beobachtungen der von mir kürzlich[1] besprochenen Arbeit von RAMSAY und STEELE eine einfache Deutung finden. RAMSAY und STEELE bestimmten für Dämpfe von Äther, Benzol u. s. w. die Dampfdichte bei Temperaturen von beisp. 130° unter geringen Drucken. Die Erwartung, dafs unter diesen idealen Bedingungen BOYLES Gesetz streng gültig sei, erfüllte sich nicht. Die Kurven der pv-Werte waren nicht der p-Achse parallel, sondern die Werte $\frac{dpv}{dp}$ nahmen zu mit wachsendem Druck und abnehmender Temperatur. Ich wies darauf hin, dafs diese Abweichungen wohl in dem Umstande begründet sein könnten, dafs durch Druck nicht nur — BOYLES Gesetz entsprechend das Covolumen $v-b$ sondern auch das Eigenvolumen b komprimiert werden, und dafs die mit wachsendem Drucke und abnehmender Temperatur zunehmende Kompression der bei geringen Drucken sehr grofser Gasteilchen die Abweichungen von BOYLES Gesetz sehr wohl verständlich mache.

Die folgende Betrachtung scheint mir diese Annahme noch wahrscheinlicher zu machen:

Wenn die Kompression der Gröfse b die Abweichungen in bezug auf das Gesetz von BOYLE bedingt, so sollten im allgemeinen die durch die Werte $\frac{dvp}{dp}$ gemessenen Abweichungen der Gröfse b parallel gehen oder auch der Molekularrefraktion, welche nach den Theorien von CLAUSIUS-MOSSOTTI-EXNER-VAN DER WAALS ein Mafs des Kernvolumens und gleich dem vierten Teil von b sein soll.[2]

Die folgende Tabelle enthält für 130° und 500 cm Druck

[1] Vergl. *Z. anorg. Chem.* 37 (1903), 241.

[2] Ich möchte für die 3 Volumbegriffe: Kernvolumen (= Molekularrefraktion) Konstante b und $v-b$ die Bezeichnungen: Innenvolumen und Aufsenvolumen vorschlagen. Auch gestatte ich hier, die Herren Chemiker auf die Zusammenfassung meiner Volumarbeit in der BOLTZMANN-Festschrift, BARTH, Leipzig 1904, hinzuweisen.

die Werte $\frac{dvp}{dp}$, daneben die Werte b für die Flüssigkeiten bei 0°, welche früher[1] von mir berechnet wurden, und ebenso die Molekulargewichte und Molekularrefraktionen nach Brühl (vgl. l. c.).

	$\frac{dpv}{dp}$	b^0	$\frac{m}{d}\frac{n^2-1}{n^2+2}$	m
Methylalkohol	0.0_4197	33.0	8.2	32
Äthyläther. .	0.0_4282	78.1	22.3	74
Benzol . . .	0.0_4286	70.3	25.9	78
Hexan . . .	0.0_4379	101.1	27.7	86
Toluol . . .	0.0_4466	86.4	30.8	92
Diisobutyl. .	0.0_4623	129.1	—	114
Oktan . . .	0.0_4720	128.1	38.95	114

Man erkennt, dafs die Werte $\frac{dvp}{dp}$ den Molekularrefraktionen völlig parallel gehen (ebenso den Molekulargewichten). Dafs die Parallelität mit den Gröfsen b keine vollständige ist, hängt wohl mit dem Umstande zusammen, dafs nach meinen früheren Arbeiten[2] bei Benzolverbindungen $b \Big/ \frac{m}{d}\frac{n^2-1}{n^2+2} < 4$ ist, was wiederum darauf zurückzuführen sein dürfte, dafs die Molekularrefraktion durch den Ringschlufs nicht beeinflufst wird, während die Gröfse b hierdurch sehr wesentlich verkleinert wird.

Es lag für mich nahe, dafs ich die Erscheinungen bei der kritischen Temperaturen zurückführte auf die Annahme räumlich verschiedener Molekülarten im Gas- und Flüssigkeitszustande, wobei ich die Frage offen liefs, ob Gasonen und Fluidonen oberhalb der kritischen Temperatur nebeneinander fortbestehen und auch unterhalb der kritischen Temperatur in der Flüssigkeit nebeneinander bestehen können, oder ob man nur die Annahme machen solle, dafs die Umwandlung der räumlich verschiedenen Molekülarten nur ein zeitlich langsam verlaufender Vorgang sei.

Mittlerweile hat nun auch Herr Teichner[3] eine neue Hypothese aufgestellt. Teichner verweist auf die gradlinigen Bewegungen der Gasmoleküle, im Gegensatz zu den rotierenden Bewegungen in einer Flüssigkeit. Er ist der Ansicht, dafs die Abweichungen von Andrews

[1] *Drudes Ann.* [4] 5 (1901), 552.
[2] l. c.
[3] Siehe die erwähnte Abhandlung.

Theorie möglicherweise auf einen Widerstreit dieser Bewegungen zurückzuführen seien. Auch diese Hypothese von TEICHNER scheint mir beachtenswert.

Vorläufig sind die Beobachtungen das wesentlichste, um eine Deutung der Erscheinungen sind wir jedenfalls nicht in Verlegenheit.

Charlottenburg, Technische Hochschule.

Bei der Redaktion eingegangen am 2. Dezember 1903.

Über Kapillaritätskonstanten und spezifische Gewichte von Salzen beim Schmelzpunkte, und Methode einer kapillaren Löslichkeitsbestimmung.

Von

S. Motylewski.

In den Ber. d. d. chem. Ges. **24** (1891), 3076 hat Herr Prof. J. Traube die Kapillaritätskonstanten für eine gröfsere Anzahl von Kalium- und Natriumsalzen beim Schmelzunkt bestimmt. Traube bediente sich der folgenden auch von mir angewandten Tropfenmethode. Tiegelförmige Gefäfse aus Platin und Porzellan liefen nach unten in eine Röhre aus, welche in einer kreisförmigen Abtropffläche endete. Je nach der Schmelztemperatur des Salzes wurde mit einer Gebläseflamme oder einem gewöhnlichen Bunsenbrenner erhitzt und zwar seitlich, so dafs die Flammengase möglichst wenig mit dem geschmolzenen Salze in Berührung kamen, andererseits aber so, dafs die Tropfen beim Abfallen völlig klar waren, ohne wesentlich über die Schmelztemperatur erhitzt zu sein. Über die weiteren Vorsichtsmafsregeln vergl. Traubes Abhandlung. Wenn auch diese Methode insofern etwas roh erscheint, als sich in manchen Fällen eine mehr oder weniger geringe Zersetzung des Salzes nicht vermeiden läfst, so hat doch Traube festgestellt, dafs die Kapillaritätskonstante beim Schmelzpunkte nur wenig beeinflufst wird, auch wenn das Salz eine Zersetzung von mehreren Prozenten durch die Flammengase erfahren haben sollte. Ebenso zeigen Traubes Zahlen, dafs auch der Fehler nicht grofs ist, welcher darauf zurückzuführen ist, dafs bei dieser Methode der Erhitzung trotz aller Vorsicht die Temperatur zuweilen 50—100° die Schmelztemperatur überschritten haben könnte.[1]

[1] Eine elektrische Erhitzungsmethode wäre bei künftigen derartigen Arbeiten gewifs vorzuziehen.

Traube hat meist einen Platintiegel benutzt mit einer kreisförmigen Abtropffläche vom Durchmesser 9.5 mm. In wenigen Fällen mufsten Porzellantiegel benutzt werden mit kleinerer Abtropffläche. Um nun die mit verschiedenen Abtropfflächen erhaltenen Ergebnisse vergleichbar zu machen, wurde in den verschiedenen Tiegeln das Tropfengewicht für Wasser bei 0° bestimmt, und die Werte alsdann auf das Tropfengewicht für Wasser = 100 bezogen, indem für zwei Abtropfflächen der Quotient des Tropfengewichts für eine beliebige Schmelze und Wasser als konstant angenommen wurde. Traube ist sich auf Grund seiner früheren Arbeiten über Tropfengewichte bewufst gewesen, dafs diese Annahme höchstens angenähert zutrifft, völlig vergleichbar sind daher nur die für dieselbe Abtropffläche erlangten Ergebnisse und es wurde diesem Umstande auch bei meinen eigenen Versuchen Rechnung getragen.

Das interessanteste Ergebnis von Traubes Arbeit ist folgendes:

Traube hatte die folgenden Kaliumsalze[1] mit einwertigem Anion untersucht: KCl, KBr, KJ, KNO_3, KNO_2, $KClO_3$, $KBrO_3$, KCN, KCNO, KCNS.

Die auf die normale Abtropffläche (Tropfengewicht für Wasser bei 0° = 100 mg) bezogenen Tropfengewichte schwankten zwischen den Grenzen 112—157 mg.

Von Kaliumsalzen mit zweiwertigem Anion wurden untersucht: K_2CrO_4, $K_2Cr_2O_7$, $K_2Cr_3O_{10}$, K_2SiO_3, K_2CO_3, K_2MoO_4, K_2WO_4, $K_2P_2O_8$, $K_2A_2O_8$ und K_2F_2.

Die Tropfengewichte schwankten zwischen 168 und 220. Das Kaliumpyrophosphat, also ein Salz mit einwertigem Anion gab das Tropfengewicht 231 mg.

Die untersuchten Natriumsalze mit vierwertigem Anion NaCl, NaBr, $NaNO_3$, $NaNO_2$, $NaClO_4$, NaCN hatten Tropfengewichte von 121—161 mg.

Die Natriumsalze mit zweiwertigem Anion Na_2CrO_4, $Na_2Cr_2O_7$, Na_2SO_4, Na_2CO_3, $Na_2B_4O_7$, Na_2MoO_4, Na_2WO_4, $Na_2W_2O_7$ und $Na_2P_2O_6$ hatten Tropfengewichte von 189—276 mg.

Die Tropfengewichte von Na_3AsO_4 und Na_3VdO_4 waren 246 und 258 mg und dasjenige des Natriumpyrophosphats war 325 mg.

Aus diesen Zahlen folgt, dafs das Tropfengewicht und somit auch die Kapillaritätskonstante beim Schmelzpunkte in erster Linie

[1] Salze mit komplexeren organischen Anion gaben meist sehr kleine Tropfen. Vergl. Traubes Abhandlung.

abhängt von der Zahl der Äquivalenten Kalium bezw. Natrium im Molekül, also der Wertigkeit des Anions. Dieses Ergebnis von TRAUBES Arbeit ist deshalb so bemerkenswert, weil es uns Schlüsse auf das Molekulargewicht des geschmolzenen Salzes zu ziehen gestattet und in zweifelhaften Fällen die Basizität der Säure in einem geschmolzenen Salze zu bestimmen erlaubt. So kann beispielsweise das Molekulargewicht des geschmolzenen Chlorkaliums nur KCl und nicht K_2Cl_2 sein, wenn das Molekulargewicht von geschmolzenem Kaliumkarbonat gleich K_2CO_3 ist. Die Molekulargewichte geschmolzener Alkalisalze sind hiernach diejenigen im Gaszustande.

Ganz ebenso zeigte sich nach TRAUBES Untersuchungen, daſs die Differenz der Tropfengewichte der Salze von Natrium und Kalium mit gleichem Anion $T_{Na} - T_K$ im allgemeinen zunahm mit der Wertigkeit des Anions.

Herr Prof. TRAUBE hat mich nun veranlaſst, zunächst noch einige Kalium- und Natriumsalze zu untersuchen und alsdann zu prüfen, ob auch bei Salzen der alkalischen Erden und der Schwermetalle ähnliches gilt, wie für die Salze der Alkalimetalle.

Ich erwähne nur diejenigen Ergebnisse, welche ich als hinreichend zuverlässig betrachte, und bemerke, daſs die Salze auf das sorgfältigste meist von mir dargestellt und gereinigt wurden. Mit Ausnahme des im Porzellantiegel geschmolzenen Kaliumplumbats wurden alle Salze aus demselben Platintiegel II abgetropft, dessen sich Herr Prof. TRAUBE bei seinen Untersuchungen bedient hatte. Das Tropfengewicht von Wasser bei 0° war für diesen Tiegel gleich 134 mg. Ich begnüge mich, die mit $\frac{100}{134}$ multiplizierten Tropfengewichte T zu veröffentlichen, indem ich bemerke, daſs jeder Versuch mehrfach wiederholt wurde, daſs stets eine gröſsere Anzahl von Tropfen gewogen wurden, und sich selten Abweichungen in den mittleren Tropfengewichten fanden, welche gröſser als 5 °/$_0$ waren.

Meine Versuche bestätigen durchaus die Ergebnisse von TRAUBES Arbeit. Etwas zersetzt war der Natriumbromattropfen, indessen nur zu 2.1 °/$_0$. Der Wert ist daher annähernd zuverlässig. Weniger zuverlässig sind vielleicht die Werte für Kaliumplumbat und Kaliumtrivanadinat.

Kalium- und Natriumborfluorid verhalten sich sowohl in bezug auf die Tropfengewichte, wie die Differenz T_{Na-K}, wie Salze mit einwertigem Anion. Dagegen ist die Metaborsäure aus beiden Gründen

	T	T_{Na-K}
Kaliumborfluorid, KBF_4	103	16
Kaliummetaborat, $K_2B_2O_4$	155	74
Kaliumplumbat, K_2PbO_3	189	—
Kaliumtitanat, K_2TiO_3	192	24
Kaliumtrivanadinat, $K_2V_6O_{16}$	168	—
Natriumborfluorid, $NaBF_4$	119	16
Natriumbromat, $NaBrO_3$	131	6
Natriumcyanat, NaCNO	155	−2
Natriumfluorid, Na_2F_2	243	56
Natriummetavanadinat, $Na_2V_2O_6$ . . .	246	—
Natriummetaborat, $Na_2B_2O_4$.	229	74
Natriumtitanat, Na_2TiO_3	216	24
Natriumpyrovanadinat, $Na_4V_2O_7$ . . .	302	—
Natriumhexavanadinat, $N_6V_4O_{13}$? . . .	238	—

in Übereinstimmung mit anderen Tatsachen zweibasisch. Auch die Fluoride und das Natriummetavanadinat verhalten sich so, daſs man die doppelte Molekularformel annehmen müſste und das Natriumpyrovanadinat, welches sehr schöne klare Tropfen gab, lieferte als Salz einer vierbasischen Säure die gröſsten Tropfen. Dahingegen dürfte es sehr zweifelhaft sein, ob das Natriumhexavanadinat das Salz einer sechsbasischen Säure ist.

Es wurden nun von mir eine gröſsere Anzahl anderer Salze in derselben Weise untersucht. Einige wenige mit * bezeichnete Zahlen stellte mir Herr Prof. Traube aus früheren noch nicht veröffentlichten Versuchen von ihm zur Verfügung. Zu den Versuchen mit den Verbindungen der alkalischen Erdmetalle diente der obige Platintiegel. Zu allen übrigen Bestimmungen war ein Platintiegel mit einer kreisförmigen Abtropffläche benutzt worden, für welche das Gewicht eines Wassertropfens bei 0° gleich 67.5 mg war. Die Werte T sind danach die mittleren Tropfengewichte multipliziert mit $\frac{100}{67.5}$.

(S. Tabelle, S. 414.)

Bei einigen Bromiden und namentlich Jodiden ist das Tropfengewicht infolge einer geringen Verflüchtigung etwas zu klein gefunden Bei ZnJ_2, Ag_2SO_4, Ag_3PO_4, TlJ, CuCl, CuBr, $MnBr_2$, $Pb_3(PO_4)_2$ und $Pb(AsO_3)_2$ waren die Tropfen infolge einer mehr oder weniger groſsen Zersetzung trübe. Bei den übrigen Salzen wurden klare Tropfen erzielt.

	T		T
*Bleichlorid	165	Zinkjodid	46
*Bleibromid	143	Kadmiumchlorid . .	105
*Bleijodid	106	Kadmiumbromid . .	87
Bleioxyd	161	Kadmiumjodid . .	58
Bleimetaborat . . .	185	Zinnchlorür	111
Bleimetaphosphat .	256	Zinnbromür	75
Bleiarseniat . . .	262	Zinnjodür	46
Bleiorthophosphat .	275	Manganchlorür . .	103
Silberchlorid . . .	237	Manganbromür . .	78
Silberbromid . . .	192	Arsenjodid	45
Silberjodid	137	Antimontrichlorid .	67
Silberchlorat . . .	125	Antimontribromid .	67
Silbernitrat	194	Antimontrijodid . .	68
Silbermetaphosphat .	148	Wismutchlorid . .	85
Silbersulfat	365	Wismutbromid . .	78
Silberorthophosphat .	246	Calciumchlorid . .	204
Silberpyrophosphat .	384	Calciumbromid . .	161
*Thalliumchlorür . .	149	Calciumjodid . . .	146
Thalliumjodür . . .	137	*Strontiumchlorid . .	220
Thalliumsulfat . .	140	Strontiumbromid . .	206
Kupferchlorür . . .	132	Strontiumjodid . .	162
Kupferbromür . . .	111	*Baryumchlorid . .	229
Zinnchlorid	72	Baryumbromid . .	209
Zinkbromid	44	*Baryumhydrat . .	272

Wie man erwarten konnte, zeigen sich im allgemeinen bei diesen Salzen die Regelmäfsigkeiten nicht in dem Mafse, wie bei den Alkalisalzen.

Bei den Bleisalzen erkennt man allerdings noch allgemein ein Anwachsen der Kapillaritätskonstante mit der Anzahl Bleiäquivalente im Molekül.

Von den Silbersalzen fügen sich AgCl und Ag_2SO_4 der Regel nicht, bei den Thalliumsalzen läfst die Regel gleichfalls im Stich. Indessen aus Dampfdichtebestimmungen, Überführungszahlen u. s. w. weifs man, dafs Salze wie Silberchlorid, Kadmiumchlorid u. s. w. komplexe Moleküle haben, und man kann daher unter Berücksichtigung der einfachen Beziehungen bei den Alkalisalzen aus dem Tropfengewicht Wahrscheinlichkeitsschlüsse auf die Komplexität der Moleküle der Salze der Schwermetalle ziehen.

Vergleicht man die Chloride mit den Bromiden und Jodiden, so zeigt sich allgemein eine Abnahme des Tropfengewichts in obiger Reihenfolge der Halogene. Eine Ausnahme bilden die Halogenide des Antimons. Es bildet dieses unterschiedliche Verhalten der

Halogenide von Metallen und Metalloiden ein Analogon zu dem ähnlichen Verhalten dieser Verbindungen in bezug auf die Molekularvolumina.[1]

Endlich ergibt ein Vergleich von Salzen mit demselben Anion Chlor u. s. w., dafs bei verwandten Metallen meist das Tropfengewicht mit zunehmendem Atomgewicht desselben wächst.

Spezifische Gewichte und Tropfenvolumina beim Schmelzpunkte.

Während das Tropfengewicht der bekannten Kapillaritätskonstante γ proportional ist, ist das Tropfenvolumen proportional der von Quinke mit a^2 bezeichneten spezifischen Kohäsionskonstante.

Für diese Konstante hat Quinke[2] gewisse Gesetzmäfsigkeiten aufgestellt, welche besagen, dafs für Salze und andere Stoffe beim Schmelzpunkte jene Konstanten $n \times 4,3$ sein sollen, wo $n = 1, 2, 3$ u. s. w. sein kann. Die Richtigkeit dieses Quinkeschen Gesetzes ist aus chemischen und sonstigen Gründen von Traube schon früher l. c. bezweifelt worden, immerhin erschien es angezeigt, die Konstante a^2 direkt zu bestimmen.

Zu diesem Zwecke wurden die spezifischen Gewichte einiger Salze beim Schmelzpunkt auf hydrostatischem Wege vermittelt.

Das Salz wurde im Porzellan- oder Platintiegel geschmolzen und Sorge getragen, dafs die Schmelztemperatur nicht überschritten wurde. In die Schmelze tauchte eine Platinkugel, welche an einer besseren Wage aufgehängt war. Die Wage war durch Asbestplatten vor der Strahlung der durch einen Bunsenbrenner oder eine Gebläseflamme erhitzten Schmelze geschützt. Die Platinkugel und der Draht wogen in Luft 10.1485, in Wasser 8.842 g.

Quinke[3] hat auf ähnlichem Wege auch schon spezifische Gewichte von Salzen beim Schmelzpunkt bestimmt.

Die folgende Zusammenstellung zeigt eine ziemlich befriedigende Übereinstimmung der beiderseitigen Werte.

(S. Tabelle, S. 416.)

Um mit Hilfe dieser Werte und der Tropfengewichte T die Konstante a^2 zu berechnen, wurde zunächst die Kapillaritätskonstante γ berechnet.

[1] J. Traube, *Z. anorg. Chem.* 8 (1895), 52.
[2] Quinke, *Pogg. Ann.* **134**, **135** und **138**.
[3] Quinke, *Pogg. Ann.* **138**, 149.

	Dichte beim Schmelzpunkt nach MOTYLEWSKI	nach QUINKE	bei gewöhnl. Temp.
Natriumchlorid . . .	1.74	1.612	2.150
Kaliumchlorid	1.60	1.612	1.977
Natriumbromid . . .	2.36	2.44	3.014
Kaliumbromid	2.10	2.199	2.690
Natriumjodid	2.71	—	3.55
Kaliumjodid	2.47	2.497	3.070
Natriumacetat	1.27	—	—
Kaliumacetat	1.13	—	—
Calciumchlorid . . .	2.20	2.12	2.216
Baryumchlorid	3.49	3.700	3.851

Setzt man dieselbe für Wasser beim Schmelzpunkte (vergleiche LANDOLT-BÖRNSTEINS Tabellen) angenähert = 7.6, so wird $\gamma = \frac{7.6\ T}{100}$ und a^2 wird gleich $\frac{2\gamma}{d}$ wenn d die Dichte ist. Die Werte $\frac{m}{d}$ sind die Molekularvolumina und die Werte $\gamma\left(\frac{m}{d}\right)^{2/3}$ die molekulare Oberflächenenergie nach EÖTVÖS-RAMSAY-SHIELDS.

Substanzen	T	γ	a^2	a^2 nach QUINKE	$\frac{m}{d}$	$a\left(\frac{m}{d}\right)^{2/3}$
NaCl	152	11.55	6.63	8.41	33.67	120.4
KCl	132	10.03	6.55	8.76	46.56	162.7
NaBr	138	10.48	4.44	4.08	43.64	112.1
KBr	122	9.27	4.41	4.49	56.66	136.7
NaJ	126	9.57	3.53	—	55.15	134.8
KJ	112	8.51	3.44	4.84	67.00	155.3
$C_2H_3O_2Na$	52	3.95	3.11	—	64.56	63.5
KCN	129	9.80	8.67	—	57.52	145.9
$CaCl_2$	204	15.50	7.04	9.49	50.45	211.6
$BaCl_2$	229	17.40	4.98	8.29	60.75	268.8

Ein Vergleich meiner Werte a^2 mit denjenigen QUINCKES zeigt, dafs die erwähnte Gesetzmäfsigkeit nicht gilt. Die Werte des Molekularvolumens ergaben eine konstante Differenz von K—Na gleich 12—13 Einheiten.

Löslichkeitsbestimmung auf kapillarem Wege.

Herr Prof. TRAUBE machte mich aufmerksam auf die aufserordentliche Empfindlichkeit der Kapillaritätskonstante gegenüber

vielen in Wasser gelösten Stoffen. Namentlich viele Nichtelektrolyte beeinflussen in geringsten Mengen in Wasser gelöst dessen kapillare Steighöhe oft aufserordentlich, und man kann in vielen Fällen mittels der Kapillarität nicht nur qualitative, sondern auch quantitative Löslichkeitsbestimmungen vornehmen.

Herr Prof. TRAUBE hat ein auch von anderer Seite bestätigtes interessantes Gesetz[1] gefunden, wonach die Erniedrigungen der Kapillaritätskonstante γ des Wassers durch eine gleiche Anzahl von Molekülen der Alkohole, Fettsäure, Ester u. s. w. von Glied zu Glied mit zunehmendem Molekulargewicht wachsen im Verhältnis $1 : 3 : 3^2 : 3^3 \ldots$

Ein Molekül Amylalkohol erniedrigt danach die Steighöhe des Wasser ebenso stark wie $3^4 = 81$ Moleküle Methylalkohol in verdünnter Lösung. Auf Veranlassung von Herrn Prof. TRAUBE bestimmte ich auf kapillarem Wege nach der Steighöhenmethode[2] die Löslichkeit von normalen Heptyl- und Oktylalkohol, welche durch sorgfältigstes Fraktionieren aus Präparaten von KAHLBAUM von mir hergestellt wurden. Ich bestimmte die Steighöhe einer bei 15° gesättigten Lösung der beiden Alkohole in einem kapillaren Rohre, in welcher die Steighöhe des Wassers bei 15° = 83.1 mm war. Die gesättigte Heptylalkohollösung stieg auf 33.2 mm; diejenige des Oktylalkohols auf 39.4 mm. Durch Steighöhenbestimmung einer Anzahl von Amylalkohollösungen war festgestellt worden, dafs die Steighöhe von 33.2 mm einer Lösung von 0.00255 Grammmolekülen im Liter entsprach. Demnach ist die Konzentration der gesättigten Heptylalkohollösung gleich $\frac{0.00255}{3^2} = 0.000283$ Grammmoleküle im Liter entsprechend 0.33 %. Die Steighöhe 39.4 entspricht der Konzentration einer Amylalkohollösung von 0.00182 Grammolekülen im Liter. Danach hat die gesättigte Oktylalkohollösung die molekulare Konzentration $\frac{0.00182}{3^3} = 0.000067$ Grammmoleküle im Liter entsprechend 0.087 %.

Folgende Stoffe wurden während mehrerer Stunden mit Wasser geschüttelt und alsdann wurde die Steighöhe der wässrigen Lösung bestimmt:

(S. Tabelle, S. 418.)

Die Löslichkeit dieser zweifellos stark kapillaraktiven Stoffe

[1] TRAUBE, *Lieb. Ann. Chem.* 265, 27 u. FORCH, *Wied. Ann. Phys.* 68 (1899), 810.
[2] Vergl. TRAUBE, Phys. Chem. Methoden. L. Voss, Hamburg 1893.

	Steighöhe bei 15°
Wasser	83.1 mm
Methylalkohol	83.0 „
Benzol	79.9 „
Toluol	81.4 „
m-Xylol	81.4 „
Naphtalin	88.0 „
Schwefelkohlenstoff . . .	82.6 „

(vergl. Traubes Abhandlungen) ist hiernach äufserst gering. Selbst Benzol ist nur in sehr geringen Mengen in Wasser löslich. Dieses ist leicht einzusehen, wenn man bedenkt, dafs 0.33 $^0/_0$ Heptylalkohol die Steighöhe des Wassers auf 33.2 mm herabdrücken.

Diese Arbeit wurde im Jahre 1901 unter Anleitung von Herrn Prof. J. Traube ausgeführt, und danke ich Herrn Prof. Traube herzlich für die Anregung zu der Arbeit und seinen stets bereitwillig zu gewährten Rat.

Charlottenburg, Technische Hochschule.

Bei der Redaktion eingegangen am 2. Dezember 1903.

Über die Erstarrung und die Umwandlungen der Gemische von Silbernitrat mit Kaliumnitrat.

Von

A. Ussow.

Mit 2 Figuren im Text.

Die vorliegende Untersuchung schliefst sich an die Arbeiten von van Eyk[1] und Hissink[2] über binäre Gemische der Nitrate einwertiger Metalle an, und ist eine Fortsetzung der Versuche von Bellatti und Lussana[3] und Retgers[4] über Gemische von KNO_3 mit $AgNO_3$.

Von den Nitraten der einwertigen Metalle sind bis jetzt die Gemische der Li, Na, Ag, NH_4, K, Tl-Salze eingehender untersucht worden. Nitrate der ersten zwei Metalle bilden mit Silbernitrat Mischkristalle und keine Doppelverbindungen. Von drei Nitraten der drei letzten Metalle in Mischung mit $AgNO_3$ ist nur $TlNO_3$ untersucht worden.[5] In diesem Falle sind keine Mischkristalle gefunden worden, aber ein Doppelsalz $AgNO_3.TlNO_3$. Die Tatsache, dafs $AgNO_3$ mit KNO_3 eine Doppelverbindung zu gleichen Molekülen bildet, ist von Rergers[6] festgestellt, aber daneben hat er aus wässeriger Lösung zwei kleine Reihen Mischkristalle mit einem Gehalt von höchstens 0.3 % an $AgNO_3$ und 0.5 % an KNO_3 gefunden. Silbernitrat und Salpeter sind beide in zwei Modifikationen bekannt mit Umwand-

[1] *Zeitschr. phys. Chem.* **30**, 385; **32**, 492.

[2] *Zeitschr. phys. Chem.* **32**, 587.

[3] *Zeitschr. phys. Chem.* **9**, 378; vergl. van Eyk, *Zeitschr. phys. Chem.* **30**, 438.

[4] *Zeitschr. phys. Chem.* **4**, 608; *Jahrb. f. Miner.* **1893** I, 90.

[5] van Eyk, Kon. Akad. v. Wetenschappen, Amsterdam 1900, S. 543.

[6] l. c. vergl. Rose, *P. A.* **106**, 320; *J. B.* **1859**, 230. — Russel und Maskelin, *Proc. Roy. Soc.* **26**, 357. — Ditte, *Compt. rend.* **101**, 878.

lungstemperaturen resp. 159.8° und 126.5°. RETGERS nimmt in den Mischkristallen wohl die beiden, bei niedrigen Temperaturen bestehenden Modifikationen an, doch betrachtet er aus kristallographischen Gründen das System als isodimorph. Die Anwesenheit der Mischkristalle wurde nur mikroskopisch festgestellt. Die Mischkristalle konnte RETGERS nicht analysieren. Die Versuche von BELLATTI und LUSSANA bezüglich der Änderung, die Umwandlungstemperatur des Salpeters durch Beimischung des Silbernitrats zu bestimmen, haben keine deutlichen Resultate geliefert.

Da die Versuche RETGERS nur bei gewöhnlicher Temperatur und mit wässeriger Lösung angestellt waren, und diejenigen von BELLATTI sich nur auf geringe Beträge der Beimischungen von $AgNO_3$ ausdehnten, so war es zur besseren Kenntnis der Verhältnisse dieser beiden Nitrate zuerst erwünscht, die Erstarrung der geschmolzenen Gemische für die ganze Reihe der Konzentrationen zu bestimmen und danach eventuelle Umwandlungen in den erstarrten Phasen.

Auf Anregung des Herrn Prof. BAKHUIS ROOZEBOOM unternahm ich diese Untersuchung.

I. Das benutzte Silbernitrat wurde nach dem Verfahren von HISSINK[1] gereinigt. Das Kaliumnitrat ist durch mehrfache Umkristallisierung rein erhalten. Bei niedrigeren Temperaturen als 260° ist mit dem Apparate VAN EYKS[2] gearbeitet worden. Bei höheren Temperaturen benutzte ich ein Bad eines Gemisches von KNO_3 und $NaNO_3$ mit 220° Schmelzpunkt. Die Erstarrungstemperaturen wurden immer bestimmt. Um Überkaltungen zu vermeiden, welche in diesen Gemischen leicht eintreten und bei Konzentrationen von 40—50 Mol.-Proz. KNO_3 besonders grofs sein können, säete ich ein Kriställchen der betreffenden Salze ein.

Folgende Erstarrungstemperaturen wurden gefunden.

Die Konzentrationen sind in Mol.-Proz. des KNO_3 angegeben.

(Siehe Tabelle, S. 421.)

Die Punkte der kleinen Kurve *DE*, welche die Erstarrungskurve der Doppelsalze darstellt, wurden beim Einsäen eines Kriställchens der vorbereiteten Doppelverbindung $AgNO_3.KNO_3$ bestimmt, ohne welches sehr leicht die Bildung der Doppelsalze ausbleibt.

[1] *Zeitschr. phys. Chem.* **32**, 543.
[2] *Zeitschr. phys. Chem.* **30**, 431.

Kurve *A G D*. Fig. 1.

Mol.-Proz. KNO_3	Erstarrungstemp.
0	209
10	192
15	183
17.5	178.4
20.4	171.8
23.9	164.7
26	160.2
27.9	156.6
30.4	150
35.5	136.3
36.9	132.9
37.7	131

Kurve *E C*. Fig. 1.[1]

Mol.-Proz. KNO_3	Erstarrungstemp.
48.5	151
60	200.5
70	241
78	275.5
90	311.2
94.5	325.4
100	339

Kurve *D E*. Fig. 1.

Mol.-Proz. KNO_3	Erstarrungstemp.
39.8	131.8
41.7	133
44.4	133.9

und anstatt der Kurve *D E*, die punktierten Linien der Figur 1 *D B* und *B p L E* entstehen.

Auf diesen Linien sind folgende Punkte bestimmt worden.

Linie *D B*.

Mol.-Proz. KNO_3	Erstarrungstemp.
39.8	125.1
42	120

Linien *B p* und *p L E*.

Mol.-Proz. KNO_3	Erstarrungstemp.
42	120
43	122.8
44.5	128
45	131

Die Unterkühlungen auf diesen Linien sind am stärksten ausgesprochen und wurden vermieden durch Einstreuen der Kriställchen $AgNO_3$ auf der Linie *D B* und des KNO_3 auf der Linie *B p* und *p L E*. Bei Konzentrationen 44.5 % und 45 % wurde bis 140° vorgewärmtes Salpeter eingesät.

II. Bei Bestimmung der Enderstarrungstemperaturen sind zwei Fälle zu unterscheiden: 1. wenn Doppelsalz sich nicht bildet und 2. wenn Doppelsalz sich ohne Unterkühlungen bildet.

Im ersteren Falle wurden folgende Enderstarrungstemperaturen gefunden:

Linie *W B U*. Fig. 1.

Mol.-Proz. KNO_3	Erstarrungstemp.	Mol.-Proz. KNO_3	Erstarrungstemp.
10	119	41.9	120
		42	120
20	120	43	120
30	120	45	120
37	120	48.5	120
37.5	120	70	119
40	120.2	80	119.5

[1] Auf der Fig. 1 ist nur ein Teil der Kurve gezeichnet. Oberhalb *C* läuft die Kurve weiter bis zum Schmelzpunkte des Kaliumnitrats.

Die Enderstarrungstemperaturen konnte ich auch bei Konzentrationen niedriger als 10 % und höher als 80 % noch beobachten. Aber infolge der mit abnehmender Konzentration wachsenden Störungen wurden die Erstarrungstemperaturen ziemlich stark erniedrigt.

In weiter unten folgender Tabelle sind die Erstarrungstemperaturen angegeben, ohne dafs Unterkühlung sich bildet, was durch Einsäen eines Kriställchens der vorbereiteten Doppelsalze hervorgerufen wurde.

Linie *E x f*. Fig. 1.

Mol.-Proz. KNO_3.	Erstarrungstemperatur
48.5	134.3
52	134.3
60	134.3
70	134.5

Bei 70 Mol.-Proz. ist die Verflüssigungstemperatur angegeben, weil bei dieser Konzentration ich die Erstarrungstemperatur etwas niedriger bekam. Bei noch höherem KNO_3-Gehalte wurden noch niedrigere Erstarrungstemperaturen beobachtet. Es hängt davon ab, dafs mit zunehmendem KNO_3-Gehalte die Umwandlung der Schmelze in Doppelsalze mit immer kleinerer Wärmeentwickelung vor sich geht.

Linie *g D k*.

Mol.-Proz. KNO_3	Erstarrungstemp.	Mol.-Proz. KNO_3	Erstarrungstemp.
15	131	27.5	131
20	131	35.5	131
23.9	130.5	37.7	131
26	131	43	130.9

In Figur 1 sind alle vorstehenden Tabellen zusammengestellt. Auf der abscissen Achse sind die Konzentrationen in Mol.-Proz. KNO_3 auf der der ordinaten die Temperaturen eingetragen.

(S. Fig. 1, S. 423.)

Die Linien *A G D* die Erstarrung des Silbnitrats, *E C* des Kaliumnitrats und *D E* des Doppelsalzes darstellend. Linie *A G D* soll aus zwei Stücken bestehen mit einem Knicke im Punkte *G*, wo die Umwandlungstemperatur des $AgNO_3$ liegt. Aber die Umwandlungswärme des Silbernitrats ist so klein, dafs der Knick auf der Kurve nicht merklich wird.

Die Erstarrungstemperatur der Verbindung gibt nur die kleine Kurve *DE* an. Wenn die Verbindung die Zusammensetzung $AgNO_3 . KNO_3$, das heifst 50 Mol.-Prozent KNO_3 hat, so folgt aus der Lage der Linie *DE*, dafs der Schmelzpunkt der Verbindung nicht erreichbar ist. Es war daher nötig zu beweisen, dafs die sich auf *DE*

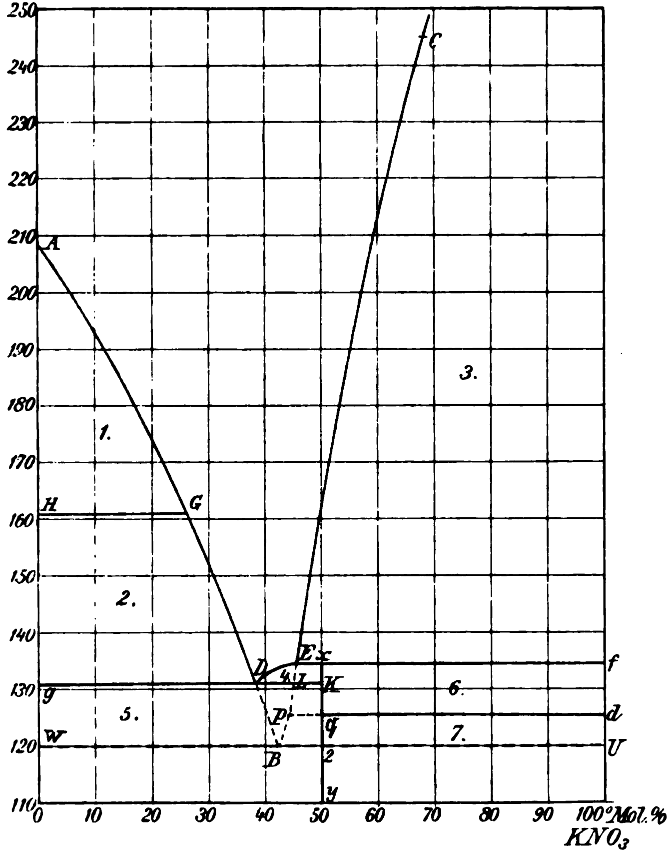


Fig. 1.

absetzende feste Phase wirklich Zusammensetzung 1 : 1 hat. Um diesen Beweis zu liefern, wurden die Konzentrationen 48.9 Mol.-Proz. analysiert.

Die Analyse wurde folgenderweise ausgeführt. Die betreffenden Mengen KNO_3 und $AgNO_3$ sind im Röhrchen Figur 2 abgewogen und das Röhrchen zuschmolzen worden. In Kapillar *c* wurde ein Stückchen Glaswatte eingelegt. Die Salze in *a* waren zusammen-

geschmolzen und in dem VAN EYKS-Apparate bei 125—130° zwei Stunden gehalten, um sicher Doppelsalz zu erhalten. Dann wurde fast alles wieder geschmolzen, mit Ausnahme kleiner Mengen von Kristallen, die zurückbehalten wurden, um bei nachfolgender Kristallisation des Doppelsalzes als Keime zu dienen. Das Röhrchen wurde alsdann wieder in dem VAN EYKS Apparate bei 134° eingelegt. Nachdem die Menge der Kristalle grofs genug geworden war, legte ich schnell das Röhrchen in eine Hülse der Zentrifuge und zentrifugierte die Flüssigkeit in *b* rasch ab. Die Hülse war mit Asbestwolle gefüllt, mit Asbestdecke versehen und im Luftbade bei 135° vorgewärmt. Nach dem Erkalten in fester und flüssiger Phase wurde Silber mit Rhodanammonium nach VOLHARD titriert. Die in fester Phase gefundene Silbermenge entspricht der Formel $AgNO_3.KNO_3$.

	Gef.	Ber. $AgNO_3.KNO_3$
1. Für Anal. wurde ein Stückchen von dem oberen Teil entnommen Ag	39.64 %	39.85
2. Ein Stückchen aus der Mitte .	39.60 „	

Die Übereinstimmung von 1. und 2. zeigt, dafs die Kristalle auf der Zentrifuge genügend von der Flüssigkeit befreit waren.

Fig. 2.

In der flüssigen Phase sind gefunden worden Ag 43.63 %, was 43.43 Mol.-Prozent KNO_3 entspricht und zeigt, dafs die Temperatur während des Zentrifugierens nicht niedriger als bis 132° gesunken ist. Dafs also Doppelsalz wirklich Zusammensetzung von 50 Mol.-Proz. und keinen eigentlichen Schmelzpunkt hat. Dann mufs aber der Punkt *E* eine Lösung darstellen, welche bei weiterer Abkühlung nicht mehr mit KNO_3, wohl aber mit Doppelsalz in Berührung ist. Bei der Temperatur 134.3° findet also die Umwandlung statt:

$$KNO_3 + \text{Lösung } E \rightleftarrows \text{Doppelsalz.}$$

Dieselben müssen in allen Gemischen von 46—100 Mol.-Proz. KNO_3 auftreten. So entsteht die Umwandlungslinie *Exf*. Hierbei mufs noch beachtet werden, dafs von 50—100 % alle Gemische total zu einem Gemische von KNO_3 + Doppelsalz erstarren, während die Lösung *E* verschwindet. Umgekehrt in den Gemischen von

46—50 % bei einer niedrigeren Temperatur als 134.3 KNO_3 verschwindet und Lösung und Doppelsalz übrig bleibt. So entsteht auf der Linie *Ef* der Grenzpunkt *x*. Bei Konzentration 37.7—46 % und Temperaturen zwischen 134.3° und 131° setzt sich als feste Phase nur Doppelsalz ab. Hierbei wird mit sinkender Temperatur die Zusammensetzung der Flüssigkeit sich längs der Kurve *DE* (Schmelzkurve des $KNO_3.AgNO_3$) ändern. Im Punkte *D* schneidet die Schmelzkurve *DE* die Schmelzkurve von $AgNO_3$. Punkt *D* ist also ein eutektischer und die Enderstarrungspunkte bei 131° werden bei allen Konzentrationen von 0—50 % eintreten. Also die eutektische Linie *gD* mufs bis zum Punkte *k* verlängert sein. Um die Zusammensetzung des Eutektikums im Punkte *D* zu bestimmen, wurde die flüssige Phase der Konzentration von 36 Mol. KNO_3 analysiert. Die betreffenden Mengen der Salze wurden in einem Probierrohr zusammengeschmolzen und in einem Bade bei 129—130° eingesetzt. Nachdem das Thermometer in der Mischung bei 131° still stand, wurde die Flüssigkeit mit einer Pipette durch Glaswolle von Kristallen abgetrennt und titriert. Es wurde gefunden Ag 46.69 % oder 37.77 Mol. Prozent KNO_3.

Wenn also Doppelsalz bei Erstarrung der Gemische $AgNO_3$ und KNO_3 ohne Unterkühlung eintritt, bestehen bei allen Konzentrationen von 0—50 % unterhalb 131° die Gemische

1. „$AgNO_3$[1] + Doppelsalz“
(Mod. 2)

und für Konzentrationen 50—100 % unterhalb 134.3° sind die Gemische

2. KNO_3 + Doppelsalz.
(Mod. 1)

Die beiden dieser Gemische bei Temperaturen von 131° und 134° erstarren total.

Da in dem kleinen Gebiete *XEDLK*, als feste Phase nur Doppelsalz eintritt, ist sie in Berührung mit der Lösung.

Also bei Konzentrationen von 37.7—50 % und Temperaturen von 131—134.3° haben wir

3. Doppelsalz und Lösung.

[1] Die Umwandlungstemperatur des $AgNO_3$ liegt bei 161°. Die Modifikation, welche oberhalb dieser Temperatur stabil ist, will ich als Modifikation 1 bezeichnen. Die Modifikation 2 ist diejenige, welche unterhalb 161° stabil ist. Auch für KNO_3 als Modifikation 1 bezeichne ich die oberhalb 125° eintretende Modifikation.

Phasenkomplex 1 bleibt bei allen Temperaturen unterhalb 131° bestehen, weil weder für $AgNO_3$ noch für Doppelsalz Umwandlungen bei diesen Temperaturen bekannt sind. In dem Komplexe 2 dagegen kann bei 125° eine Umwandlung von KNO_3 Mod. 1, in KNO_3, Mod. 2, stattfinden.

Wenn Doppelsalz sich nicht bildet, läuft die Kurve *CE* bis zum Punkte *p* durch. In diesem Punkte schneidet die Schmelzkurve des KNO_3, Mod. 1, die Kurve *Bp*, welche die Lösungen darstellt, aus denen KNO_3, Mod. 2, absetzt. Im Punkte *B* schneidet diese Kurve die Schmelzlinie $AgNO_3$, Mod. 2. Punkt *B* ist also ein eutektischer. Alle Gemische von 0—100 % bei der Temperatur des Punktes *B* (120°), im Falle nicht Doppelsalz auftritt, erstarren total zu einem Gemisch von $AgNO_3$, Mod. 2, und KNO_3, Mod. 2. So entsteht die Linie *WBU*. Die Kurventeile *DB*, *Bp*, *pE* und die Linie *WBU* stellen die metastabilen Zustände dar und sind in der Figur punktiert gezeichnet worden.

Das metastabile Eutektikum wurde noch analytisch bestimmt. Analysiert wurden die flüssigen Phasen der Konzentrationen 42 Mol.-Proz. KNO_3 und 38.9 Mol.-Proz. KNO; es wurden gefunden resp. 41.72 und 42.33 Mol.-Proz. In beiden Fällen stand das Thermometer auch nach dem Absaugen der Flüssigkeit einige Zeit bei 120° still und begann alsdann langsam zu sinken. Es ist also gelungen, die Bildung der Doppelverbindung zu vermeiden.

III. Die Umwandlungstemperaturen wurden nur thermisch bestimmt, ungefähr in derselben Weise wie es Hissink machte. Die geschmolzenen Gemische wurden fein pulverisiert und um das Thermometer in eine Probierröhre gepreſst. An der Seite des Silbernitrats, bei kleinen Konzentrationen KNO_3 (1—6 Mol.-Prozent) habe ich keine übereinstimmenden Umwandlungstemperaturen gefunden. Bei dem Erwärmen, sowie auch bei dem Erkalten finden die Verlangsamungen des Thermometerganges in weiten Grenzen von 158 bis 165° statt. Bei Konzentrationen von 15, 16 und 17.5 % wurde guter Stillstand des Thermometers beobachtet. Dies kann dadurch erklärt werden, daſs es bei kleineren Konzentrationen unmöglich ist, die feste Masse zu vermischen, bei gröſseren aber, bei Umwandlungstemperatur, bleibt noch so viel Flüssigkeit, daſs eine gute Vermischung möglich ist. Für 15 Mol.-Proz. KNO_3 sind beim Erwärmen 161.5°, für 16 und 17.5 Mol.-Proz. KNO_3 bei sinkender Temperatur, mit Einsäen des Kriställchens des gewöhnlichen $AgNO_3$, resp. 160.8° und 160.7° gefunden worden. Diese sind also etwas

höher als die Umwandlungstemperatur des von HISSINK. Für mein, bei diesen Versuchen benutztes $AgNO_3$ habe ich auch etwas höhere Umwandlungstemperatur gefunden, bei steigender Temperatur 161.6°. Daraus kann man schliefsen, dafs die Grenzlinie zwischen den beiden Modifikationen des $AgNO_3$ für alle Konzentrationen KNO_3, bei derselben Temperatur wie Umwandlungstemperatur des reinen $AgNO_3$ liegt, d. h. dfas keine Mischkristalle vorhanden sind.

An der Seite KNO_3 wurden folgende Umwandlungstemperaturen gefunden:

Mol.-Proz. KNO_3 100—125.2°
98—126.2°
95—125.2°

Der Schnittpunkt der Linien Bp und pC mit diesen Temperaturen übereinstimmt. Es war aber unmöglich Umwandlungen in Konzentrationen näher an 50 % aufzufinden. Auch HISSNIK[1] fand, dafs bei KNO_3 in Gemischen sehr bald die Umwandlung undeutlich wird. An dieser Seite sind auch keine Mischkristalle gefunden worden.

Zu Figur 1 sind die Umwandlungstemperaturen des Silbernitrats durch Linie HG dargestellt. Oberhalb dieser Linie die Modifikation 1, welche wir mit A_1 bezeichen, ist stabil, unterhalb derselben dagegen die zweite Modifikation A_2.

Die Umwandlungstemperaturen des Kaliumnitrats liegen auf der Linie pqd. Diese Linie besteht aus zwei Teilen. Bei Konzentrationen von 50—100 Mol.-Proz. KNO_3 bei sinkender Temperatur verwandelt sich auf qd die erste Modifikation KNO_3 (K_1) in die zweite (K_2), gleichviel ob Doppelsalz gebildet worden ist oder nicht. Im ersten Falle findet die Umwandlung des Salpeters in Berührung mit dem festen Doppelsalze statt. Bei Konzentrationen von 44—50 Mol.-Prozent KNO_3 ist dagegen nur dann die Umwandlung auf pq möglich, wenn die Doppelverbindung ausbleibt. Hier also wandeln sich zwei metastabile Phasen in einander um. Diese Umwandlung findet in Berührung mit der Lösung statt.

IV. Als allgemeines Resultat wurde gefunden, dafs die Schmelzkurven denjenigen von $TlNO_3$, $AgNO_3$ sehr analog sind. Auch bei KNO_3 und $AgNO_3$ besteht eine Doppelverbindung, deren Gebiet verhältnismäfsig sehr klein ist, und aus der Schmelze treten keine Mischkristalle auf.

---

[1] *Zeitschr. phys. Chem.* **32**, 542.

Das Doppelsalz $AgNO_3$, KNO_3 hat keinen eigentlichen Schmelzpunkt.

Aus der Schmelze können, je nach den Temperaturen und Konzentrationen, sieben stabile feste Gebilde entstehen, deren Gebiete in Figur 1 mit Ziffern bezeichnet sind und in welcher die festen Phasen A, K und D (Doppelsalz) folgendermaſsen verteilt sind:

1. A_1	3. K_1	5. $D + A_2$	7. $D + K_2$
2. A_2	4. D	6. $D + K_1$	

Wenn das Doppelsalz sich nicht bildet, dann fallen das Gebiet 4 und die Grenzlinie $XKqxy$ aus. Das neue metastabile Gebiet 7 K_2 entsteht. Das Gebiet 5 bis zur Linie DB und das Gebiet 6 stellen jetzt die metastabilen Teile der Gebiete resp. 2 A_2 und 3 K_1 dar. Unterhalb WBU die Gemische $A_2 + K_2$ bestehen.

Zum Schluſs ist es mir eine angenehme Pflicht, Herrn Professor Dr. Bakhuis Roozeboom für seine vielfältige Unterstützung bei der Ausführung dieser Arbeit meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

Amsterdam, Dezember 1903.

Bei der Redaktion eingegangen am 16. Dezember 1903.

Über basische Bleisalze.

Von

D. Strömholm.

Eine völlig zufriedenstellende Kenntnis über eine Klasse molekularer Verbindungen, wie z. B die basischen Salze, kann zwar nie durch Isolierung und Studieren der kleinen Zahl Verbindungen gewonnen werden, welche zufälliger Weise als selbständige Phasen existiren können; nur wenn man eine Lösung gründlich studieren könnte, wo alle Verbindungen einer Reihe, welche überhaupt existieren können, auch zu irgend einer Konzentration anwesend sind, und wenn man darin die Zusammensetzung aller Reihenglieder, sowie die Konstanten für ihre gegenseitigen Übergänge bestimmen würde, wäre die Lösung des Problems möglich. Aber eine derartige Arbeit, welche sicherlich für unsre Kenntnis der Gesetze der Verbindungen eine neue Ära eröffnen würde, erscheint sogar in absehbarer Zukunft hoffnungslos. Um einen Beitrag zur Chemie einer ähnlichen Verbindungsklasse zu leisten, bleibt in der Tat kein anderer Weg übrig, als in einer möglichst extensiven Untersuchung möglichst vollständig die festen Reihenglieder einer grofsen Menge von Verbindungsreihen darzustellen; man kann dann möglicherweise einige Regelmäfsigkeiten beobachten, welche eventuell für weitere Schlüsse leitend sein können. Ich habe eine ziemlich grofse Zahl von Serien basischer Bleisalze untersucht, in einigen Fällen habe ich vollständige Serien darzustellen versucht, in anderen habe sich nur die am meisten basischen Verbindungen dargestellt, weil sich bei früheren Untersuchungen anderer analoger Gebiete,[1] besonders durch die Kenntnis der höchsten Verbindungen Vorteile ergaben.

---

[1] *Journ. prakt. Chem.* [2] 66 423 u. 517; 67, 345.

Zur Darstellung der Verbindungen wurde folgende Methode benutzt: ein neutrales Bleisalz wurde mit einer verdünnten Alkalilösung oder Bleihydroxyd mit der Lösung eines Alkalisalzes geschüttelt; in jenem Falle ist das niedrigste, in diesem Falle das höchste basische Salz neben der Ausgangsverbindung als Bodenkörper zu erwarten (obzwar es niemals völlig sicher ist, dafs sich das unter den Versuchsbedingungen stabilste Salz ausscheidet), auf weiteren Zusatz der Lösung wächst es auf Kosten letzterer und liegt endlich rein auf dem Boden; wenn dies zutrifft, ist durch Verfolgung der Verhältnisse in der obenstehenden Lösung leicht zu ersehen. Wir haben ja, um die Phasenregel zu benutzen, vier Stoffe, z. B. Bleihydroxyd, Alkalihydroxyd, Alkalisalz und Wasser; wenn vier Phasen vorhanden sind, Gasraum, Lösung, zwei Bodenkörper, hat das System zwei Freiheiten; bei konstanter Temperatur ist mit der Alkaleszenz der Lösung das System bestimmt; zwischen Konzentration an Hydroxyl und an saurem Ion besteht ein bestimmtes Verhältnis; wenn ein Bodenkörper verbraucht ist, sind nur drei Phasen vorhanden, eine ähnliche Regelmäfsigkeit ist nicht vorhanden.

Dieses Verhältnis wird nun durch die Reaktionsgleichung bestimmt, z. B.

$$x\mathrm{Pb(OH)_2} + \mathrm{Cl'} = \text{basisches Salz} + \mathrm{OH^{\cdot}},$$

welche zu folgender Gleichgewichtsgleichung führt:

$$\frac{[C_{\mathrm{Pb(OH)_2}}]^x\,[C_{\mathrm{Cl}}]}{[C_{\text{bas. Salz}}]\,[C_{\mathrm{OH}}]} = K,$$

oder weil die Konzentration der zwei Bodenkörper konstant ist, $\frac{[C_{\mathrm{Cl}}]}{[C_{\mathrm{OH}}]} = K$, bezw. z. B. $\frac{[C_{\mathrm{SO_4}}]}{[C_{\mathrm{OH}}]^2} = K$. Es mag bemerkt werden, dafs eine Komplikation vielleicht hervorgerufen werden kann, wenn die auf dem Boden liegenden Körper durch Ionen reagieren, während eine konstante Konzentration nur der undissoziierten Körper beibehalten wird. Wenigstens vorläufig habe ich mich nicht einem näheren Studium dieser Gleichgewichtsverhältnisse gewidmet, zum Teil weil wenige gute Kombinationen aufgefunden sind; wenn Bleihydroxyd mit einem Kaliumsalz versetzt wird, wird in einigen Fällen die Alkaleszenz sehr schwach, in anderen beinahe theoretisch, übrigens wird das Studium durch das in der Lösung gegangene Blei erschwert; Natronlauge verliert auf Zusatz von Bleisalzen im allgemeinen bei-

nahe alle Alkaleszenz; von den studierten Kombinationen zweier basischen Salze wären höchstens ein Paar benutzbar; für Reaktionen mit Ammonium anstatt Kalium oder Natrium wären wohl gute Beispiele leichter zu finden, hier sind die Verhältnisse jedoch mehr kompliziert. — Diese Reaktionen sind schon vor zwanzig Jahren von DITTE[1] studiert, insbesondere mit Chlorid und Jodid; den präparativen Wert der Reaktion hat er jedoch, wie aus der unten folgenden Einzelbeschreibung hervorgeht, nur sehr wenig benutzt, sein Ziel war in der Tat, die Gleichgewichtsverhältnisse in der Lösung zu studieren. Es ist bei einer so alten Arbeit nicht zu verwundern, dafs sie jetzt nur noch beschränkten Wert haben kann, weil es damals an einem völlig zuverlässigen theoretischen Leitfaden mangelte und DITTE übrigens, wie näher bei den Jodiden gereizt wird, nur dürftige und nicht eindeutige experimentelle Fakten benutzen konnte. — Zu meinen präparativen Zwecken bedarf ich keines genauen Studiums der Gleichgewichtsverhältnisse in der Lösung; ich setzte natürlich während des ganzen Versuches eine Lösung von immer derselben Konzentration zu; die benutzte Bleiverbindung war entweder trocken oder wenn sie, wie öfters, in Wasser aufgeschlämmt war, war das Volum des Wassers dennoch gegen die grofsen Massen der sehr verdünnten Lösungen doch unbedeutend; die Flüssigkeit hatte daher während des ganzen Versuches etwa dieselbe Konzentration; ein anfangs bestimmter Wert, z. B. der Alkaleszenz, erhielt sich auf weiteren Zusätzen der Lösung etwa konstant, bis nur ein Körper auf dem Boden lag.

Wenn wir die obige Gleichung näher betrachten, um zu erfahren, was die Verhältnisse in der Lösung reguliert, finden wir $\frac{[C_{Cl}]}{[C_{OH}]} = \frac{K \cdot [C_{bas.\ Salz}]^x}{[C_{Pb[OH]^2}]}$; es stehen nebeneinander als gleichwertige Faktoren die Dissoziationskonstante und die Löslichkeit des basischen Salzes; wenn die Löslichkeiten verschiedener der höchsten Salze sehr verschieden sind, werden die Verhältnisse vorwiegend hierdurch reguliert; wenn also Bleihydroxyd mit Chlorkalium etwa theoretische, mit Kaliumnitrat sehr schwache, mit Kaliumchlorat beinahe verschwindende Alkaleszenz erzeugt, ist die Erklärung dieser Verhältnisse wohl nur in verschiedenen Löslichkeiten der basischen Salze zu erblicken. Irgend eine Kenntnis von der Dissoziationskonstante ist

---

[1] *Compt. rend.* **94**, 1180; *Ann. Chem. Phys.* [5] **24**, 231.

hierbei nicht zu erreichen; die Verhältnisse sind hier denjenigen bei den Quecksilberchloriddoppelsalzen entgegengesetzt, wo, wie ich gezeigt habe,[1] man aus Bestimmungen der Quecksilberchloridkonzentrationen über einer Reihe Kombinationen zweier Doppelsalze von sehr verschiedenen Typen einige Schlüsse über die Dissoziationskonstanten ziehen kann. Die Verhältnisse sind nicht viel günstiger, wenn man ein neutrales Bleisalz mit Alkali behandelt, und sie sind, wie eine Reaktionsformel leicht zeigen würde, auch nicht ganz günstig, wenn zwei basische Salze von noch so verschiedenen Typen auf dem Boden liegen, für welchen Fall übrigens nur sehr wenig brauchbare Kombinationen aufgefunden sind. Meine Arbeit über basische Bleisalze habe ich daher zu einer rein präparativen und analytischen einschränken müssen.

Darstellungsmethoden.

Die Voraussetzung ist, dafs die basischen Salze praktisch unlöslich oder wenigstens sehr wenig löslich sind, was bei den meisten Salzen anorganischer Säuren der Fall ist, andernfalls ist die unten entwickelte Darstellungsmethode nicht brauchbar. Die meist basischen Salze wurden in folgender Weise dargestellt: Bleiacetat wurde mit etwas überschüssiger, möglichst kohlensäurefreier Natronlauge versetzt, das Bleihydroxyd durch Dekantieren mit kohlensäurefreiem Wasser gewaschen; der Hydroxydschlamm wurde mit Wasser geschüttelt und in die gewünschte Zahl Portionen in Flaschen mit wohlschliefsenden Glasstöpseln verteilt; im allgemeinen kam auf eine Portion Hydroxyd aus 16—17 g Acetat; das Wasser wurde möglichst abgegossen, das Volum des Rückstandes durch Messung der Höhe der Flüssigkeit in der Flasche annähernd bestimmt. Es wurde dann eine abgemessene Menge einer sehr verdünnten Auflösung (im allgemeinen etwa $^1/_{20}$ normal) des zu verwendenden Alkalisalzes zugesetzt; wenn möglich wurde ein Kalium- oder Natriumsalz benutzt, nur wenn dieses allzuwenig angegriffen wurde, wurde das Ammoniumsalz verwendet. Die von der Lösung angenommene Alkaleszenz wurde dann durch Titrierung mit $^1/_{50}$ n. Schwefelsäure bestimmt; das Gleichgewicht stellte sich im allgemeinen schnell ein. Auf weiteren Zusatz der reagierenden Lösung blieb nun diese Alkaleszenz annähernd konstant; weil ja das Hydroxyd von Anfang

[1] *Zeitschr. phys. Chem.* **44**, 71.

mit reinem Wasser aufgemischt war, also die Lösung ein wenig verdünnt wurde, stieg natürlich die Alkaleszenz auf weiteren Zusatz von Lösung ein wenig, für jeden neuen Zusatz immer weniger in einer mit Kenntnis des anfänglichen Wassergehaltes berechenbaren Weise. Endlich fing die Alkaleszenz an, auf weitere Zusätze der Verdünnung proportional zu sinken; als also Überschufs der Reaktionslösung zugesetzt war, stand die Flasche ohne weitere Zusätze unter öfterer Umschüttelung, bis die Alkaleszenz sich völlig konstant erhielt. — Öfters war übrigens das negative Radikal praktisch vollständig aus der Lösung verschwunden, so dafs auch sein Rückbleiben anzeigte, wenn das Bleihydroxyd völlig aufgezehrt war. — Bei den Salzen fixer Alkalien gab es noch einen Indikator, der Bleigehalt der alkalischen Lösungen, welcher, als das Bleihydroxyd verschwunden war, stark zurückging und öfters praktisch verschwand. Es kann zutreffen, in Fällen, wo die Konzentration des Säureions über dem Bleihydrat ganz verschwindend ist, dafs, wiewohl die Relation $\frac{OH}{Ac}$ vielleicht in der Tat beträchtlich sinkt von der Kombination bleihydroxyd-höchstes Salz zu derjenigen höchstes Salz-nächst höchstes Salz, dennoch kein nennenswertes Sinken der Alkaleszenz wahrgenommen wird; insbesonderes in ähnlichen Fällen ist letzterer Indikator wertvoll; die Isolierung des höchsten Chromats war nur hierdurch möglich. — Das so dargestellte höchste Salz wurde durch Dekantieren mit kohlesäurefreiem Wasser wohl gewaschen, in kohlesäurefreier Luft abgesogen, so über Natronkalk und Schwefelsäure, anfangs auf Ton gestrichen, getrocknet. — Diese Präparate enthalten im allgemeinen Kohlensäure; Bleihydroxyd nimmt nun aus Sodalösung wohl viel, aber nicht alle Kohlensäure auf (siehe unten), daher ist das benutzte Bleihydroxyd, welches mit überschüssiger Alkalilauge dargestellt war, als kohlensäurefrei anzusehen, und auch die unter den alkalischen Lösungen liegenden Bodenkörper müssen kohlensäurefrei sein. Es wird die Kohlensäure dann aufgenommen, als die schon reinen Salze einen Augenblick der Luft ausgesetzt werden, als sie sehr schnell zwischen Papier ein wenig geprefst und dann auf Ton gestrichen werden; aber die dann aufgenommene Kohlensäure hat keinen Einflufs auf die Relation Pb : Ac, sie ist einfach vom Gewicht zur Analyse eingewogener Substanz abzuziehen, wie dies im folgenden immer geschehen ist; dieser Kohlensäuregehalt schwankt zwischen einem Zehntel, bis (bei sehr voluminösen Niederschlägen) einem halben Prozent und selten noch mehr. Bei den aus Ammonsalzen

dargestellten Salzen gilt diese Auseinandersetzung nicht völlig, die gefundenen Kohlensäuregehalte sind doch von derselben Gröſsenordnung.

Zur Darstellung niederer Salze wurde von neutralem, frisch dargestelltem Bleisalz ausgegangen: es ist im allgemeinen mit sehr verdünntem Ammoniak oder wenn dieses zu schwach reagiert, Natronlauge versetzt, bis die anfangs konstante Alkaleszenz zu steigen anfängt; die ausgeschiedene Verbindung wird dann gut gewaschen und dann weiter in derselben Weise behandelt. Jede neue Verbindung stellt sich als eine sehr markierte Stufe dar; wenn eine Verbindung endlich rein auf dem Boden liegt, enthält ja die Lösung viel von dem aus dem früheren Bodenkörper aufgenommenen Bestandteil, Hydroxyl oder Säureion, je nachdem von Bleihydroxyd oder Bleisalz ausgegangen ist, und (wenn die Lösung nicht abgegossen wird) bedarf es eines starken Zusatzes der reagierenden Lösung, um die Relation in der obenstehenden Lösung zu erreichen, wo ein neuer Bodenkörper sich ausscheiden kann, auch wenn der Unterschied der Relation $\frac{OH}{Ac}$ für die zwei Bodenkörperkombinationen nicht sehr bedeutend ist.

Die dargestellten basischen Salze zeigen fast immer unter dem Mikroskop eine deutliche Kristallstruktur. — Für die Analyse wurde, wo es angeht, das Salz mit einer Lösung von Natriumbikarbonat zerlegt, in der Lösung der saure Bestandteil bestimmt, das Blei als Sulfat. Ist eine andere Methode benutzt, so wird dies bemerkt. — Die Bestimmung von Kohlensäure und Wasser ist nach Art einer gewöhnlichen Elementaranalyse ausgeführt. — Literaturangaben ohne Zitat sind aus Dammers Handbuch genommen.

Chloride.

$6PbOPbCl_2.2H_2O$. Bleihydroxydschlamm schwoll auf Zusatz von 0.05 n. KCl-Lösung allmählich zu einer äuſserst voluminösen Masse auf, die Lösung nahm die theoretische Alkaleszenz an und wurde also von Chlor praktisch frei. Die Substanz war eine rein weiſse Masse, welche sich unter dem Mikroskop als aus feinen Nadeln bestehend erwies. (Analyse 1.) Wenn $3PbOPbCl_2$ aq mit 0.095 n. Natronlauge versetzt wurde, wurde die lichtgelbe Substanz

unter enormer Volumzunahme weifs, die Relation $\frac{OH}{Cl}$ in der Lösung war sicherlich niedriger als 1. (Analyse 2.)

Analyse 1: 1.2450 g gaben 1.5999 g $PbSO_4$ und 0.2152 g AgCl; 0.9969 g gaben 0.0213 g H_2O.

Analyse 2: 1.3988 g gaben 1.7964 g $PbSO_4$ und 0.2304 g AgCl; 1.1455 g gaben 0.0212 g H_2O.

	Berechnet:	Gefunden: 1	2
Pb	87.71	87.79	87.74
Cl	4.30	4.28	4.08
O	5.81	—	—
H_2O	2.18	2.14	1.85
	100.00		

Nach dem Erhitzen hatte die Substanz eine Farbe angenommen, welche nach dem Grade der Erhitzung völlig verschieden ist; nach niederer Erhitzung hatte sie eine unansehnliche graubraune, nach höherer Erhitzung eine gesättigte gelbe Farbe; eine molekulare Veränderung war wahrscheinlich eingetreten. Unter dem Namen Kasseler Gelb wird in der älteren Literatur ein gelber Farbstoff von etwa dieser Zusammensetzung erwähnt.

$3PbOPbCl_2.{}^1/_2H_2O$. Verbindungen von dieser Zusammensetzung, wiewohl mit verschiedenen Wassergehalten und Aussehen, werden von mehreren älteren Verfassern erwähnt. Sie wurde von Ditte erhalten durch Versetzen von Bleichlorid mit Natronlauge bis die Lösung alkalisch wurde (er gibt die Formel $2PbOPbCl_2$ auf, sagt jedoch, dafs der Chlorgehalt 7.66 $^0/_0$ sei, was mit einer wasserfreien Verbindung $3PbOPbCl_2$ etwa übereinstimmt). — Als Chlorblei mit ziemlich starkem Ammoniak versetzt wurde, gab es ein wenig Chlor ab, aber die Lösung verblieb stark alkalisch, die Relation $\frac{NH_3}{Cl}$ etwa $\frac{0.61\ n}{0.18\ n}$. An Zeit für die Ausscheidung niederer basischer Salze mangelte es nicht, bei einem Versuche wurde das Ammoniak sukzessive während einer Woche zugesetzt. Die Substanz ist schwach lichtgelb, ziemlich voluminös, sie besteht aus kleinen Nadeln, sie wird nach dem Erhitzen lebhafter gelb.

Analyse: 1.0491 g gaben 1.3261 g $PbSO_4$ und 0.3175 g AgCl; 1.2126 g gaben 0.0118 g H_2O.

	Berechnet:	Gefunden:
Pb	86.61	86.85
O	5.02	—
Cl	7.43	7.49
H_2O	0.94	0.97
	100.00	

Es ist sehr auffallend, dafs kein Salz von dem sonst so gewöhnlichen Typus $PbOPbAc_2$ sich ausgeschieden hatte; Substanzen $PbOPbCl_2$ aq sind von so vielen Verfassern erwähnt, dafs man vielleicht nicht ohne weiteres ihre Existenz leugnen darf; vielleicht scheidet es sich doch unter anderen Umständen aus.

Bromide.

$6PbOPbBr_2.2H_2O$. Dieser Körper wurde aus Bleihydroxyd mit 0.05 n. KBr dargestellt, teils so, dafs die Lösung sukzessive zugesetzt wurde (Analyse 1), teils so, dafs etwa die doppelte nötige Menge auf einmal zugesetzt wurde (doch etwas langsam und unter Umschüttelung, um Klumpenbildung zu vermeiden) (Analyse 2). Das Brom verschwand in jenem Falle aus der Lösung; beim ersten Zusatz der Lösung wurde eine eigelbe Farbe bemerkt, welche beim Schütteln verschwindet und unzweifelhaft an Ausscheidung des gleich unten beschriebenen Salzes beruht. — Endlich wurde diese Verbindung durch Versetzen von $3PbOPbBr_2$ aq mit 0.095 n. Natronlauge dargestellt; die gelbe Farbe ging in eine rein weifse über, die Masse schwoll aufserordentlich. (Analyse 3). — Sehr voluminöse, weifse Masse aus mikroskopischen Nadeln bestehend; nach dem Erhitzen ist sie gefärbt, entweder gelbbraun oder nach höherem Erhitzen rein gelb.

Analyse 1: 0.9988 g gaben 1.2152 g $PbSO_4$ und 0.2139 g AgBr; 0.9788 g gaben 0.0220 g H_2O.

Analyse 2: 1.1375 g gaben 1.3845 g $PbSO_4$ und 0.2451 g AgBr; 1.0207 g gaben 0.0207 g H_2O.

Analyse 3: 1.3048 g gaben 1.5850 g $PbSO_4$ und 0.2786 g AgBr; 1.4301 g gaben 0.0281 g H_2O.

	Berechnet:	Gefunden: 1	2	3
Pb	83.23	83.12	83.15	82.99
O	5.51	—	—	—
Br	9.19	9.13	9.17	9.09
H_2O	2.07	2.24	2.08	1.97
	100.00			

$3\,PbOPbBr_2.{}^3/_4H_2O$. $PbOPbBr_2$ ging bei Zusatz von Natronlauge mit der Relation $\frac{OH}{Br} = \frac{0.001\ n}{0.070\ n}$ in eine lebhaft gelbe, etwas voluminöse Masse von mikroskopischen Nadeln über.

Analyse: 1.3719 g gaben 1.5831 g $PbSO_4$ und 0.4872 g AgBr; 1.0214 g gaben 0.0141 g H_2O.

	Berechnet:	Gefunden:
Pb	78.90	78.84
O	4.57	—
Br	15.24	15.11
H_2O	1.29	1.38
	100.00	

$PbOPbBr_2H_2O$. Bromblei wurde mit Ammoniak versetzt bis die Lösung alkalisch zu werden begann; die erhaltene weiſse Substanz bestand unter dem Mikroskop aus langen Nadeln. Beim Erhitzen schmilzt sie leicht, wird rotgelb, nach dem Erkalten beinahe weiſs. — Substanzen von diesem Typus wiewohl mit wechselnden Wassergehalten sind von mehreren Verfassern beschrieben.

Analyse: 1.0081 g gaben 1.0025 g $PbSO_4$ und 0.6223 g AgBr; 1.2019 g gaben 0.0342 g H_2O.

	Berechnet:	Gefunden:
Pb	68.09	67.94
O	2.63	—
Br	26.32	26.27
H_2O	2.96	2.84
	100.00	

Jodide.

$6\,PbOPbJ_2.2\,H_2O$. Bei den höheren Jodiden sind die Verhältnisse etwas verwickelt, durch Variieren der Bedingungen kann man die Ausscheidung verschiedener Substanzen bewirken, sie bleiben dann fort, auch wenn sie unter den Versuchsbedingungen nicht stabil sein dürften. Eine Substanz von der oben angegebenen Zusammensetzung wurde erhalten, als zu Bleihydroxyd 0.05 n. KJ in kleinen Portionen zugesetzt wurde, wobei die Lösung jodfrei wurde; bei den zwei so angestellten Versuchen wurden die zwei analysierten Proben erhalten. Etwas voluminöse, schwach lichtgelbe Masse von

mikroskopischen Nadeln; die gelinde erhitzte Substanz war nach dem Erkalten von einer derjenigen des ähnlich behandelten Chlorids ähnlichen Tonfarbe; beim Erhitzen verliert sie wie alle Bleijodide leicht Jod, warum bei der Bestimmung von CO_2 und H_2O Bleichromat und eine Kupferrolle vorgelegt wurde.

Analyse 1: 1.0096 g gaben 1.1624 g $PbSO_4$ und 0.2580 g AgJ, (Wasser und CO_2 nicht bestimmt).

Analyse 2: 1.1674 g gaben 1.3466 g $PbSO_4$ und 0.2974 g AgJ; 1.1370 g gaben 0.0237 g H_2O.

	Berechnet:	Gefunden: 1	2
Pb	78.96	78.66	78.80
O	5.24	—	—
J	13.84	13.81	13.77
H_2O	1.96	—	2.09
	100.0		

Ditte gibt an, dafs ein hohes Oxyjodid existiert; er hat es dadurch dargestellt, dafs Jodblei in der Wärme mit konzentrierter Kalilauge behandelt wurde; beim Erkalten setzten sich weifse in Gruppen vereinigte Nadeln von der Zusammensetzung $5PbOPbJ_2.7H_2O$ ab; seine Analyse ergab ein Verhältnis von Pb : J = 3.05 : 1. Ich habe kein Jodid von diesem Typus erhalten können.

$9PbO_2PbJ_2.2H_2O$. Bleihydroxyd wurde auf einmal mit nur wenig mehr Jodkaliumlösung, als für die Bildung des höchsten Jodids erforderlich, versetzt; die Lösung enthielt ein wenig Jod, aber auch Blei, nach dem Zusatz von noch etwas mehr der Lösung war das Blei aus der Lösung verschwunden, bei weiterem Zusatz sank die Alkaleszenz. Die ausgeschiedene Substanz war etwas voluminös, ziemlich lebhaft gelb, in dieser Hinsicht sowohl von dem höheren, wie von dem nächst niederen Jodid verschieden; sie könnte (von dem Wassergehalt abgesehen) als eine Verbindung zwischen diesen beiden Körpern angesehen werden.

Analyse: 1.3384 g gaben 1.5014 g $PbSO_4$ und 0.4176 g AgJ; 1.3029 g gaben 0.0178 g H_2O.

	Berechnet:	Gefunden:	
Pb	76.79	76.64	Pb : J = 2.78 : 1
O	4.85	—	
J	17.14	16.86	
H_2O	1.22	1.37	
	100.00		

$3PbOPbJ_2H_2O$. Als Hydroxyd auf einmal mit etwa der doppelten für das höchste Jodid berechneten Menge Jodkaliumlösung versetzt wurde, enthielt die Lösung noch Blei, welches erst nach weiterem Zusatz verschwand; die Substanz sank, eine dünne Schicht bildend, auf den Boden, man mufste daher sehr lange schütteln, ehe die Reaktion völlig zu Ende war. (Analyse 1.) — $PbOPbJ_2H_2O$ ging auf Zusatz von Natronlauge mit der Relation $\frac{OH}{J} = \frac{0.006\ n}{0.074\ n}$ in denselben Körper über. (Analyse 2.) Die Substanz ist schwach lichtgelb; sie besteht aus mikroskopischen Kristallkörnchen; sie ist nach dem Erhitzen stark gelb. — Unter der Menge verschiedener Oxydjodide, welche in DAMMERS Handbuch erwähnt sind, befindet sich auch eine Substanz $3PbOPbJ_2.2H_2O$ (KÜHN).

Analyse 1: 1.7279 g gaben 1.8228 g $PbSO_4$ und 0.7051 g AgJ; 2.5211 g gaben 0.0444 g H_2O.

Analyse 2: 1.1463 g gaben 1.2019 g $PbSO_4$ und 0.4704 g AgJ; 1.1283 g gaben 0.0183 g H_2O.

	Berechnet:	Gefunden: 1	2
Pb	72.12	72.07	71.63
O	4.19	—	—
J	22.12	22.05	22.18
H_2O	1.57	1.76	1.62
	100.00		

Die Substanz $3PbOPbJ_2H_2O$ wurde von Natronlauge wenig angegriffen; die Relation $\frac{OH}{J} = \frac{0.050\ n}{0.004\ n}$ wurde bei Zusatz von Spuren des löslichen Jodids nicht geändert; der Jodgehalt ist nicht so viel gröfser als über Kombination bleihydroxyd-basisches Salz; damit hängt es wohl zusammen, dafs sicherlich labile Zustände sich so hartnäckig erhalten. — DITTE (welcher glaubt, dafs man bei der Einwirkung von Kalilauge auf überschüssiges Jodblei und von Jodkaliumlösung auf überschüssiges Bleihydroxyd zu derselben Gleichgewichtskurve gelangen wird) führt vier Verhältnisse $\frac{KOH}{KJ} = \frac{7.2}{8.0}$; $\frac{18.2}{35.0}$; $\frac{22.1}{45.1}$; $\frac{28.0}{60.0}$ (welche er als auf einer sehr regulären Gleichgewichtskurve liegend ansieht); es wird durch kein angeführtes Faktum bewiesen, dafs wirklich zwei Körper auf dem Boden lagen,

die drei letzten ziemlich ähnlichen Verhältnisse könnten sich vielleicht auf einer Doppelsalzkombination beziehen, welche von mir nicht gefunden ist.

$PbOPbJ_2H_2O$. Dieser von manchen älteren Verfassern dargestellte Körper wurde erhalten, als Jodblei mit Ammoniak bis zu Alkaleszenz versetzt wurde; er ist lichtgelb, aus mikroskopischen Nadeln bestehend, nach dem Erhitzen goldgelb.

Analyse: 1.0145 g gaben 0.8725 g $PbSO_4$ und 0.6775 g AgJ; 1.2179 g gaben 0.0302 g H_2O.

	Berechnet:	Gefunden:
Pb	58.97	58.76
O	2.28	—
J	36.21	36.09
H_2O	2.56	2.48
	100.02	

Rhodanide.

$6PbOPb(SCN)_2.2H_2O$ (?). Als Bleihydroxyd mit 0.05 n. KSCN versetzt wurde, nahm die Lösung etwa $^1/_3$ der möglichen Alkaleszenz an; bei mehreren verschiedenen Darstellungen wurden voluminöse Niederschläge von gleichartiger Zusammensetzung erhalten. (Analyse 1 und 2.) Als Rhodanblei mit Natronlauge versetzt wurde, wurde derselbe Körper als gelbe Kristallkörnchen erhalten, welche wohl Pseudomorphosen nach dem Rhodanblei sind. (Analyse 3.) Als $PbOPb(SCN)_2H_2O$ mit 0.095 n. Natronlauge versetzt wurde, verschwand in der Tat die Alkaleszenz beinahe vollständig, bis dann dieser Körper rein auf dem Boden lag, ein zwischenliegendes Salz scheidet sich nicht aus. Die Bleibestimmung geschah so, dafs die Substanz mit verdünnter Schwefelsäure versetzt wurde, dann wurde auf dem Wasserbade verdunstet, dann die Schwefelsäure abgeraucht; weil der Kohlensäuregehalt nicht bestimmt werden konnte, bekommt man einen Minimumwert des Bleigehaltes. Zur Wasserbestimmung wurde die Substanz im Schiffchen mit vorgelegtem Bleichromat und Kupferrolle verbrannt; bei der Erhitzung zeigte sich eine schwarze Zone, welche sehr schnell über die ganze Substanz hervorkroch; bei einer ähnlichen rapiden Zersetzung kann es leicht zutreffen, dafs ein wenig unverbrannte organische Substanz in die Wasserabsorptionsapparate gelangt; man bekommt vielleicht nur einen Maximumwert.

Analyse 1: 1.1415 g gaben 1.4143 g $PbSO_4$; 1.8148 g gaben 0.0373 g H_2O.

Analyse 2: 1.0613 g gaben 1.3153 g $PbSO_4$; 1.1783 g gaben 0.0329 g H_2O.

Analyse 3: 1.1001 g gaben 1.3725 g $PbSO_4$; 0.8955 g gaben 0.0228 g H_2O.

	Berechnet:	Gefunden: 1	2	3
Pb	85.38	84.64	84.67	85.23
H_2O	2.12	2.09	2.79	2.55

Hervorzuheben ist der hohe Bleigehalt der Substanz 3, wiewohl diese von Rhodanblei aus dargestellt ist; er kann nur darauf beruhen, daſs diese kompakten Kristalle nicht so viel CO_2 absorbiert haben. Wiewohl die Formel nicht unzweifelhaft ist, ist es doch sehr wahrscheinlich, daſs sie analog mit denjenigen der anderen höchsten Haloidsalze ist.

$PbOPb(SCN)_2H_2O$. Aus Rhodanblei beim Versetzen mit Ammoniak bis zur Alkaleszenz; früher von Liebig dargestellt.

Analyse: 1.0448 g gaben 1.1214 g $PbSO_4$.

	Berechnet:	Gefunden:
Pb	73.40	73.33

Bromat.

$3PbOPb(BrO_3)_2 . 2H_2O$. Bleihydroxyd wurde mit 0.066 n. NH_4BrO_3 versetzt; die Lösung nahm nicht völlig die theoretische Alkaleszenz an; sie enthielt ein wenig Blei, was nur auf Löslichkeit des basischen Salzes beruhen kann; die Löslichkeit ist doch nicht so groſs, daſs die Methode unanwendbar wird, was bei dem Chlorat der Fall ist. Die Substanz ist ein schweres weiſses Pulver aus mikroskopischen abgerundeten Kristallkörnchen. Beim Erhitzen findet eine ziemlich heftige Reaktion statt, die Masse wird auf einmal dunkel (Superoxyd?), bei Glühen gelb.

Analyse: 1.1254 g gaben 1.1776 g $PbSO_4$ und (nach Reduktion mit Ferrosulfat) 0.3600 g AgBr; 0.7595 g gaben 0.0248 g H_2O.

	Berechnet:	Gefunden:
PbO	76.37	77.01
Br	13.70	13.61
O	6.85	—
H_2O	3.08	3.26
	100.00	

Wiewohl der Bleigehalt zu hoch ist, ist doch keine andere Formel möglich, die Relation Pb : Br = 2.03 : 1. Nach niederen Salzen wurde nicht gesucht.

Jodat.

$3PbOPb(JO_3)_2.2H_2O$. Als Bleihydroxyd mit 0.05 n. $NaJO_3$ geschüttelt wurde, nahm die Lösung etwa $^2/_3$ der möglichen Alkaleszenz an. Schweres weifses Pulver aus mikroskopischen Kristallkörnern, wird bei Erhitzen braungrau, (ein wenig Sauerstoff ist dann verloren). (Analyse 1.) — Als Bleijodat mit 0.095 n. Natronlauge versetzt wurde, hielt sich die Lösung (wenigstens beinahe vollständig) neutral; eine aufserordentlich voluminöse Masse ohne deutliche Kristallstruktur wurde erhalten. (Analyse 2.) Bleijodat mit Ammoniak versetzt gab das Verhältnis $\frac{NH_3}{JO_3} = \frac{0.14\ n}{0.02\ n}$; wahrscheinlich scheidet sich kein niederes basisches Salz aus.

Analyse 1: 1.4918 g gaben 1.4469 g $PbSO_4$; 1.3281 g gaben 0.0420 g H_2O.

Analyse 2: 1.1301 g gaben 1.0877 g $PbSO_4$ und (nach Reduktion mit Ferrosulfat) 0.4205 g AgJ; 0.9646 g gaben 0.0266 g H_2O.

	Berechnet:	Gefunden: 1	2
PbO	70.68	71.38	70.83
J	20.13	—	20.11
O	6.34	—	—
H_2O	2.85	3.16	2.76
	100.00		

Sulfate.

$3PbOPbSO_4H_2O$. Bleihydroxyd gab mit Kaliumsulfat nur etwa $^1/_{15}$ der möglichen Alkaleszenz. Es wurde daher Ammoniumsulfat benutzt; die Lösung wurde schwefelsäurefrei. Weifse Masse aus sehr kleinen Kristallen; bei Erhitzen wie basische Bleisalze im allgemeinen gelb, nach dem Erkalten weifs.

Analyse: 1.1657 g gaben 1.4277 g $PbSO_4$ und 0.2735 g $BaSO_4$; 1.6119 g gaben 0.0298 g H_2O.

	Berechnet:	Gefunden:
PbO	90.10	90.14
SO_3	8.08	8.06
H_2O	1.82	1.85
	100.00	

$PbOPbSO_4$. Bleisulfat wurde mit Ammoniak bis zur Alkaleszenz versetzt; sehr voluminöse, weiſse Masse ohne deutliche Kristallstruktur; die Substanz enthielt nur Spuren Wasser, welche bei der Analyse weggezogen sind. Dieses Salz ist von mehreren Verfassern dargestellt.

Analyse: 1.1815 g gaben 1.3621 g $PbSO_4$ und 0.5123 g $BaSO_4$.

	Berechnet:	Gefunden:
PbO	84.79	84.85
SO_3	15.21	14.89
	100.00	

Selenat.

$3PbOPbSeO_4H_2O$. Bleihydroxyd reagierte wenig mit Natriumselenat. Bei Behandlung mit 0.066 n. $(NH_4)_2SeO_4$ wurde die Lösung von Selensäure frei; eine weiſse voluminöse Masse von sehr kleinen Kristallen wurde erhalten, sie ist nach dem Erhitzen schwach gelbrot. Nach niederen Salzen wurde nicht gesucht.

Analyse: 1.6189 g gaben 1.8907 g $PbSO_4$; 1.6166 g gaben 0.0302 g H_2O.

	Berechnet:	Gefunden:
PbO	86.02	85.95
SeO_3	12.25	—
H_2O	1.73	1.87
	100.00	

Chromate.

$3PbOPbCrO_4H_2O$. Als Bleihydroxyd mit 0.05 n. K_2CrO_4 geschüttelt wurde, verschwand die Chromsäure vollständig aus der Lösung; die Alkaleszenz hielt sich ohne auffallende Änderung bis $PbOPbCrO_4$ rein auf dem Boden lag; dennoch war das Blei früher aus der Lösung verschwunden, so daſs angenommen werden muſste, daſs nicht Bleihydroxyd, sondern ein höheres basisches Salz auf dem Boden lag. Bei einem neuen Versuche wurde dann die Salzlösung in kleineren Portionen als gewöhnlich zugesetzt und jedesmal wurde der Bleigehalt der Lösung geprüft; in dieser Weise tritt der Moment sehr scharf hervor, in welchem alles Bleihydroxyd aufgezehrt ist; die früher farblose Lösung hatte übrigens eine schwach gelbe Farbe

angenommen. Die Substanz war eine voluminöse. aus sehr kleinen Nadeln bestehende Masse von einer unansehnlichen Ockerfarbe; nach dem Erhitzen häfslich braunrot. Zur Analyse wurde die Substanz mit Salzsäure zersetzt.

Analyse: 1.6728 g gaben 1.8355 g $PbCl_2$ und 0.1253 g Cr_2O_3; 1.2118 g gaben 0.0201 g H_2O.

	Berechnet:	Gefunden:
PbO	88.32	88.02
CrO	9.90	9.86
H_2O	1.78	1.66
	100.00	

$PbOPbCrO_4$. Wie oben erwähnt, entsteht dieser Körper, wenn Bleihydroxyd mit einer Kaliumchromatlösung geschüttelt wird, bis die Alkaleszenz bei weiterem Zusatz sinkt; diese schon lange gekannte, unter dem Namen Chromrot als Malerfarbe benutzte Substanz wurde als feurigrotes Pulver aus sehr kleinen Nadeln bestehend erhalten.

Analyse: 1.0552 g gaben 1.0711 g $PbCl_2$ + 0.0027 g $PbSO_4$ und 0.1434 g Cr_2O_3.

	Berechnet:	Gefunden:
PbO	81.68	81.56
CrO_3	18.32	17.88
	100.00	

Nitrate.

Diese Reihe ist die einzige, bei welcher ich nach orientierenden Versuchen als wahrscheinlich angesehen habe, dafs die älteren Angaben so zuverlässig und so vollständig sind, dafs eine weitere Untersuchung kaum vonnöten ist. Der Zufall bewirkt, dafs eben diese Reihe sehr abweichend ist. $5PbOPb(NO_3)_2H_2O$. Bleihydroxyd mit 0.05 n. KNO_3 geschüttelt, gab etwa $^1/_{20}$ der möglichen Alkaleszenz; mit NH_4NO_3 wurde die theoretische Alkaleszenz erhalten; es wurde eine schwere Masse von mikroskopischen Kristallkörnern erhalten. (Analyse 1.) Wenn man Bleinitrat mit Ammoniak behandelt, werden zuerst sukzessive zwei niedere Verbindungen gebildet, auf Zusatz von mehr Ammoniak wird obiges Salz erhalten; die Mutterlauge

braucht nicht entfernt zu werden, das Ammoniak verlor demnach mehr als die Hälfte von seiner Alkaleszenz. Diese Verbindung wird also ohne weiteres äufserst leicht und sicher mit Ammoniak erhalten, woher sie auch schon lange in reinem Zustande bekannt ist. Die von mir ausgeführten Bleioxydbestimmungen stimmen wohl mit der von vielen älteren Verfassern angegebenen Formel.

Analyse 1: 1.6155 g gaben beim Glühen 1.4744 g PbO.

	Berechnet:	Gefunden:
PbO	91.37	91.26

Die nächst niedere Verbindung ist auch wiederholt dargestellt; sie enthält Pb : N_2O_5 in Relation etwa 3 : 1; die Verfasser, welche sie zuletzt untersucht haben (Morawski, Smolka, Wells), finden jedoch die Zusammensetzung komplex $7PbO.3Pb(NO_3)_2$ aq mit verschiedenen Angaben über den Wassergehalt. (Smolka glaubt, dafs auch eine Verbindung mit der einfachen Formel existiert.) Die niedrigste Verbindung ist $PbOPb(NO_3)_2H_2O$. — Wenn Bleinitrat mit Ammon versetzt wird, verschwindet die Alkaleszenz völlig, bis die Hälfte der zu völliger Zersetzung berechneten Menge zugesetzt ist; der ausgeschiedene Körper mufs also das oben angeführte niedrigste basische Nitrat sein, was auch eine Bleioxydbestimmung zeigte. Auf weiteren Zusatz von Ammon nimmt die Flüssigkeit eine deutliche, wiewohl sehr schwache Alkaleszenz an, der ausgeschiedene Körper enthielt 84.55 % PbO, berechnt für $7PbO.3Pb(NO_3)_2.5H_2O$ (Morawskis Formel) 84.34 % PbO; bei weiterem Zusatz von Ammon entstand das höchste Nitrat. — Eine Verbindung $3PbOPb(NO_3)_2.2H_2O$ wird von Athanacesco[1] angegeben, jedoch ohne Kriterium für die Homogenität.

Phosphate.

Als Bleihydroxyd mit 0.05 n. Na_2HPO_4 versetzt wurde, nahm die Lösung die mögliche Alkaleszenz an und so ging es fort so lange, bis das normale Orthophosphat $3PbOP_2O_5$ entstanden sein mufste, was auch durch eine Analyse bestätigt wurde. Bleihydroxyd kann jedoch nicht die ganze Zeit auf dem Boden gelegen haben, denn wie beim Chromat verschwand auch hier in einem bestimmten Moment das Blei aus der Lösung; da dieser Punkt etwa mitten in

---

[1] *Bulletin* [3] **13**, 177.

der Reihe lag, gehört wahrscheinlich das basische Salz, wenn seine Formel nicht komplex ist, dem gewöhnlichen niedersten Typus, also $PbO : P_2O_5 = 6 : 1$.

Arseniat.

$15PbO.2As_2O_5$ (?). Die Formel ist nicht sicher, sie ist komplex und liegt zwischen den zwei einfachen $6PbOAs_2O_5$ und $9PbOAs_2O_5$. Bleihydroxyd erteilte beim Schütteln mit Natriumarsenatlösung der Lösung etwa die theoretische Alkaleszenz; es wurde eine etwas voluminöse Masse aus sehr kleinen Kristallen erhalten. Material aus zwei Darstellungen wurden analysiert, indem die in Salpetersäure gelöste Substanz nach dem Zusatz von Schwefelsäure auf dem Wasserbade verdunstet, dann nach Zusatz von Wasser und Alkohol auf ein Filter gebracht wurde. Ein geringer Wassergehalt ist abgezogen.

Analyse: 1.0896 g gaben 1.3084 g $PbSO_4$.
1.1003 g gaben 1.3142 g $PbSO_4$.

	Berechnet für:		Gefunden:	
	$15PbO.2As_2O_5$;	$8PbOAs_2O_5$		
PbO	87.91	88.58	88.37	87.91

Nach niederen Salzen wurde nicht gesucht.

Karbonat.

$3PbO.4PbCO_3.2H_2O$. Um die Reaktion zwischen Bleihydroxyd und verdünnter Sodalösung genau zu verfolgen, mufste man wohl gasvolumetrische Bestimmungen des Kohlensäuregehaltes der Lösung machen; ich habe mir jedoch anders zu helfen versucht, indem die Kohlensäurevariationen approximativ verfolgt wurden durch Beobachtung der Gröfse des von Barytwasser bewirkten Niederschlages; es wurde so konstatiert, teils, dafs der Kohlensäuregehalt auf Zusatz von Bleihydroxyd sehr bedeutend vermindert wurde, teils aber auch, dafs die Kohlensäure nicht gänzlich aus der Lösung verschwand; es ist oben gezeigt, dafs dies ein entscheidendes Faktum zur Beurteilung der sehr wichtigen Frage ist, wann der bei den meisten Präparaten von basischen Salzen beobachtete Kohlensäuregehalt aufgenommen sei. Auch der Bleigehalt der Lösung hat als Indikator gedient, er verschwindet wohl nicht völlig, wenn das Bleihydroxyd aufgezehrt ist, geht jedoch bedeutend zurück. Durch ähnliche Beobachtungen suchte ich zu bestimmen, wann das höchste basische

Salz rein auf dem Boden lag. (Analyse 1.) Dann wurde zu Bleihydroxyd auf einmal soviel Sodalösung zugesetzt, dafs sie nach der gewonnenen Erfahrung zur vollständigen Reaktion mehr als hinreichend sein mufste. (Analyse 2.) Weil die zwei Präparate identische Zusammensetzung hatten, kann dies wohl nicht auf einem Zufall beruhen, sondern man mufs annehmen, dafs wirklich das höchste basische Karbonat isoliert wurde; die Substanz war ein weifses Pulver.

Analyse 1: 1.0681 g gaben beim Erhitzen 0.9385 g PbO, 0.1073 g CO_2 und 0.0218 g H_2O; 1.3394 g gaben beim Glühen 1.1763 g PbO.

Analyse 2: 1.3070 g gaben beim Erhitzen 1.1452 g PbO, 0.1340 g CO_2 und 0.0278 g H_2O.

	Berechnet:	Gefunden: 1		2
PbO	88.04	87.88	87.82	87.62
CO_2	9.93	10.05		10.25
H_2O	2.03	2.04		2.13
	100.00			

Oxalat.

$7PbO.3PbC_2O_4$ aq (?). Nur ein basisches Oxalat scheidet sich aus; wird Bleihydroxyd mit 0.05 n. $(NH_4)_2C_2O_4$ geschüttelt, so verschwindet die Oxalsäure aus der Lösung; eine weifse, etwas voluminöse Masse von kleinen Nadeln wird erhalten, (zwei Darstellungen Analyse 1 und 2.) Bleioxalat mit Natronlauge versetzt nahm völlig die Alkaleszenz weg. (Analyse 3). Als Bleioxalat mit 0.16 n. Ammon versetzt wurde, blieb etwa die halbe Alkaleszenz zurück. (Analyse 4.) Es haben die verschiedenen Analysen für die genaue Feststellung der Formel garnicht gleiche Autorität, indem nur 1 und 2 in Betracht gezogen werden können; das schlammige Bleihydroxyd reagierte wie immer sehr schnell mit der Oxalatlösung; nachdem die Reaktion vollendet war und die Lösung stark oxalsäurehaltig geworden, stand die Lösung noch lange, so dafs jede Spur von Bleihydroxyd sicher aufgezehrt war; dagegen reagierte das kristallinische Bleioxalat nur langsam, so dafs etwa unangegriffenes Oxalat vielleicht vorhanden war. Zur Beurteilung der Analysen ist noch zu erinnern, dafs eine Korrektion für die aufgenommene Kohlensäure nicht gemacht werden kann. Weil die Wasserbestimmungeu etwas verschieden ausgefallen sind, sind die Analysen auf wasserfreie Substanz umgerechnet.

Analyse 1: (1.1917) 1.1830 g gaben 1.0793 g PbO, 0.1311 g CO_2 (und 0.0087 g H_2O).

Analyse 2: (1.8039 g) 1.7929 g gaben 1.6315 g PbO, 0.1986 g CO_2 (und 0.0110 g H_2O); (1.3301 g) 1.3220 g gaben bei Glühen 1.2025 g PbO.

Analyse 3: (1.0064 g) 0.9926 g gaben 0.1184 g CO_2 (und 0.0138 g H_2O); (0.9832 g) 0.9697 g gaben 0.8782 g PbO.

Analyse 4: (1.4679 g) 1.4531 g gaben 1.3091 g PbO, 0.1848 g CO_2 (und 0.0148 g H_2O).

	Berechnet:		Gefunden:				
für die obige Formel:		$3PbOC_2O_4$	1	2		(3)	(4)
PbO	91.17	90.28	91.24	91.00	90.97	(90.55)	(90.09)
C	2.94	3.24	3.02	3.02		(3.25)	(3.47)

Die Präparate 1 und 2 enthielten 0.73 bezw. 0.61 % H_2O; berechnet für $7PbO.3PbC_2O_4H_2O$ 0.73 % H_2O; die Präparate 3 und 4 enthielten über 1 % H_2O. — Pelouze[1] erwähnt eine Verbindung $3PbOC_2O_3$, die aus 90.5 Bleioxyd und 9.5 wasserfreier Oxalsäure besteht; ob diese Daten völlige Analysendaten oder theoretische sind, geht nicht hervor.

Pikrat.

$3PbOPb[C_6H_2(NO_2)_3O]_2.2^1/_2H_2O$. Als Bleihydroxydschlamm mit 0.05 n. Natriumpikratlösung geschüttelt wurde, nahm die Lösung etwa $^3/_5$ der möglichen Alkaleszenz an; ein schweres gelbrotes Kristallpulver schied sich unter dem Hydroxydschlamm ab; es bestand aus kleinen Kristallen, welche beim Erhitzen heftig detonierten. (Analyse.) Als das Hydroxyd auf einmal mit mehr als hinlänglicher Menge Pikratlösung versetzt wurde, schied sich eine völlig ähnliche Substanz aus und aus der Alkaleszenz berechnete sich, dafs dieselbe (oder wenigstens keine höhere) Verbindung entstanden.

Analyse: 1.1283 g (in Essigsäure gelöst, dann mit Schwefelsäure und Alkohol versetzt) gaben 0.9934 g $PbSO_4$.

0.8041 g (mit Bleichromat verbrannt) gaben 0.3069 g CO_2 und 0.0714 g H_2O.

---

[1] *Ann.* 42, 200.

	Berechnet:	Gefunden:
PbO	65.20	64.80
C	10.58	10.41
H	0.59	0.98
N	6.14	—
O	17.54	—
	100.00	

Der gefundene Wassergehalt ist wie immer bei Mischung mit Bleichromat viel zu hoch; für die Berechnung der Formel sind nur die Werte für PbO und C benutzt. Unter den vielen basischen Bleipikraten, welche MARCHAND[1] angibt, befindet sich obiges Salz nicht, dagegen gibt er eine mehr basische Verbindung $4PbOPbAc_2$ an, welche aus einer Lösung von neutralem Bleiacetat, Ammoniumpikrat und 10 Äquivalenten Ammon als ein pulverförmiger Niederschlag bekommen wurde, welcher nicht detonierte beim Erhitzen, unter dem Mikroskop nicht homogen aussah und dessen Analyse 0.79 $^0/_0$ zu wenig PbO gab. Was dieser Körper war, ist hiernach nicht zu entscheiden, aber die Existenz eines Körpers von der MARCHANDschen Formel ist wohl nicht genügend konstatiert, um so mehr, als er der einzige Repräsentant eines sonst nie beobachteten Salztypus sein würde. — Die niederen Pikrate habe ich nicht untersucht, nach MARCHANDS Angaben würde von diesen eine ganz ungewöhnliche Fülle existieren: $PbOPbAc_2H_2O$, $3PbO.2PbAc_2$ aq; $2PbOPbAc_2$ 1 und $3H_2O$.

Für manche andere Salze hat die hier benutzte Methode nicht angewendet werden können, im allgemeinen, weil die basischen Salze löslich sind; in derartigen Fällen nimmt die Lösung des Kaliumsalzes über Bleihydroxyd eine nur sehr unbedeutende Alkaleszenz an, diejenige des Ammoniumsalzes wird alkalisch aber sehr bleihaltig. So z. B. mit Chlorat. So mit Fluorid, was auffallend ist, da das neutrale Fluorid schwerlöslich ist; übrigens gibt schon BERZELIUS an, dafs basisches Bleifluorid löslicher als neutrales ist. Boraxlösung scheint nicht nennenswert angegriffen zu werden. Cyankaliumlösung enthielt nach Schütteln mit Bleihydroxyd noch viel Cyankalium, weshalb der Versuch aufgegeben wurde; übrigens sind die älteren Angaben nicht verlockend; ERLENMEYER[2] analysierte

[1] *Journ. prakt. Chem.* 32, 48.
[2] *Journ. prakt. Chem.* 48, 359.

Niederschläge aus Lösungen von basischem Bleiacetat, Cyanwasserstoff und Ammon, sie nahmen wohl zuletzt konstantes Gewicht an und stimmten dann wohl mit der Formel $2PbOPb(CN)_2$, aber während des Trocknens war nicht nur Wasser, sondern auch Cyanwasserstoff verloren. — Salze organischer Säuren (diejenigen der Oxalsäure und der Pikrinsäure sind oben behandelt) haben sich nicht für die Untersuchung geeignet; Kalium- oder Natriumsalze der Essigsäure, Naphtalinsulfonsäure, Benzolsulfonsäure, Methylätherschwefelsäure gaben mit Bleihydroxyd nur eine verschwindend kleine Alkaleszenz, diejenigen der Bernsteinsäure, Kampfersäure, Phtalsäure nur eine geringfügige. Weil übrigens eine genaue Feststellung der Formel ähnlicher organischer Salze unter Umständen schwierig sein dürfte, weil der Gehalt an absorbierter Kohlensäure nicht leicht zu bestimmen ist, habe ich dieser Richtung nicht mehr Arbeit gewidmet. — Über höhere basische Bleisalze von organischen Säuren (von solchen wo Bleioxyd mit alkoholischen Hydroxyden reagierte, abgesehen) gibt es im allgemeinen nur vereinzelte, öfters sehr alte Angaben, wie irgend ein Salz $PbOPbAc_2$ oder $2PbOPbAc_2$; nur für Ameisensäure und Essigsäure liegen eingehendere Untersuchungen vor; BARFOED gibt die Formiate $PbOPbAc_2$; $2PbOPbAc_2$; $3PbOPbAc_2$ an; von Acetaten sind in BEILSTEIN $PbOPbAc_2$ aq; $2PbOPbAc_2$ aq und $5PbOPbAc_2$ erwähnt, von denen letzteres jedoch von den meisten Verfassern geläugnet wird.

Werden nun die Erfahrungen über die von mir untersuchten basischen Bleisalze zusammengefafst, so findet man betreffend die verschiedenen Salztypen folgendes (von den mehr komplexen Salzen abgesehen).

Der Typus $PbOPbAc_2$ (Ac = ein einwertes Säureradikal, $^1/_2$-zweiwertes etc.) ist sehr gewöhnlich; doch ist es beobachtet, dafs Salz von diesem Typus sich nicht ausscheidet, aber wohl von höheren Typen, so bei Chlorid, Oxalat, wahrscheinlich Jodat. Öfters haben die Salze einen Gehalt von einem Mol. H_2O, das Chromat und das Sulfat sind jedoch wasserfrei.

Typus $2PbOPbAc_2$. Von diesem Typus sind im Gebiete meiner Untersuchung überraschend wenige Repräsentanten aufgefunden, indem nur Nitrat und Oxalat hierher gehören können, aber in beiden Fällen bleibt es nicht unwahrscheinlich, dafs eine Verbindung eines komplexen, ein wenig höheren Typus vorliegt; das höchste Arseniat

gehört zu einem komplexen, etwas niedrigeren Typus. Dieser Typus tritt jedenfalls völlig zurück beim Vergleichen mit dem nächst höheren.

Typus $3PbOPbAc_2$, welche eine sehr gewöhnliche Form ist. Hierher gehören Chlorid, Bromid, Jodid, bei denen es auch höhere Salze gibt, weiter Bromat, Jodat, Sulfat, Selenat, Chromat, Pikrat, wo ich keine höhere Verbindungen angetroffen habe. Es sind Verbindungen mit $2^1/_2$ (Pikrat) 2 (Jodat, Bromat) 1 (Sulfat, Selenat, Chromat, Jodid) $^3/_4$ (Bromid) $^1/_2$ (Chlorid) Mol. H_2O gefunden.

Typus $4PbOPbAc_2$ hat (vom zweifelhaften Marschandschen Pikrat abgesehen) keine Repräsentanten.

Typus $5PbOPbAc_2$ wird vom höchstem Nitrat (1 Mol. H_2O) repräsentiert; unsicher sind Jodid und Acetat.

Typus $6PbOPbAc_2$ tritt um so stärker hervor, mit Chlorid, Bromid, Jodid, Rhodanid (sämtlich mit $2H_2O$). — Höhere Typen haben keine Repräsentanten.

Über die Konstitution der basischen Salze.

Ich werde im folgenden nur das Formelbild suchen, welches für die bei den Bleiverbindungen gefundenen Verhältnisse am besten pafst; ich nehme keine Prüfung vor, ob es auch für andere Serien basischer Salze pafst, weil im allgemeinen für ähnliche noch besondere Untersuchungen vonnöten sein dürften, um sie völlig sicher und vollständig darzustellen.

Zwei Möglichkeiten gibt es nun, entweder hat in den basischen Salzen das Säureradikal höhere Wertigkeit als in dem neutralen Salz oder auch ist das basische Radikal komplex, indem zum Bleiatom in irgend einer Art Bleioxyd sich addiert hat.

Jene Möglichkeit, also die basischen Salze als Salze höherer Säuren aufzufassen, ist für die Systematisierung der Bleisalze gar nicht zweckentsprechend. Das Schema ist wohl geschmeidig genug, um die meisten bekannten Verbindungen aufzunehmen; so sollte wohl das Salz einer „Perhydroxylsalpetersäure“ $4PbOPb(NO_3)_2$ sein, aber Michaelis hat gezeigt, dafs das höchste Nitrat $5PbOPb(NO_3)_2H_2O$ durch die Formel $PbO_2 = N\begin{cases} O_2Pb \\ O-Pb-OH \end{cases}$ in das Schema einzufügen ist. Eine Schwäche bleibt doch immer, dafs die basischen Haloidsalze von den basischen Sauerstoffsalzen prinzipiell getrennt werden müssen, weil das Haloidatom notwendig von höherer Valenz

in den basischen Salzen anzunehmen wäre; die Existenz eines basischen Rhodanids von sehr hohem Typus ist ein kaum einzufügendes Faktum; am schwierigsten wäre es dennoch, die sehr hervortretende Rolle des Typus $3 PbOPbAc_2$ zu erklären; sie mufste in der Tat als ein blofser Zufall dastehen, weil die Formeln z. B. von Sulfat, Bromat, Chlorid völlig ungleichartig werden. Wohl kann man, bei Betrachtung von ähnlichen Reihen als Meta-, Pyro-, Ortophosphat nicht leugnen, dafs vielleicht irgend ein als basisches bezeichnetes Salz von niedrigem Typus in einer ähnlichen Weise aufzufassen sei, ein zufriedenstellendes System der basischen Salze im allgemeinen kann nicht auf diesem Grund aufgebaut werden.

Die zweite Möglichkeit war nun, die Existenz von basischen aus Blei und Bleioxyd bestehenden Komplexen anzunehmen. Ähnliche Komplexe müssen wie der Bleiatom selbst zweiwertig sein und also zwei Salzreihen geben, $R^{II}Ac_2$ und $R^{II}\langle{}^{OH}_{Ac}$ (Ac ein einwertiges oder ein halbes zweiwertiges u. s. w. Säureradikal). Diese Anschauung ist von GEUTHER[1] ausgesprochen; ich kann nur finden, dafs die von mir gefundenen Tatsachen sich einem ähnlichen Schema gut fügen. Vom basischen Radikale Pb leiten sich die Verbindungen $PbAc_2$ und $Pb\langle{}^{OH}_{Ac}$ ab; $PbOPbAc_2$ könnte als Anhydrid von letzterer Verbindung oder als neutrales Salz des Komplexes Pb_2O gedeutet werden, das basische Salz von welchem $(Pb_2O)\langle{}^{OH}_{Ac}$ (oder als Anhydrid $3 PbOPbAc_2$) wäre; von Pb_3O_2 würde $2 PbOPbAc_2$ neutrales, $5 PbOPbAc_2H_2O$ basisches Salz sein. Man kann nun a priori annehmen, dafs nächst den Verbindungen von Pb diejenigen von (Pb_2O) und erst dann diejenigen von (Pb_3O_2) an Zahlreichheit kommen, und eben diese Annahme trifft nun bei den basischen Bleisalzen zu. Am zahlreichsten sind die Verbindungen der Typen $PbOPbAc_2$ und $3 PbOPbAc_2$, also Derivate von Pb und Pb_2O; weit weniger repräsentiert sind die Typen $2 PbOPbAc_2$ und $5 PbOPbAc_2$, Derivate von Pb_3O_2. Von höheren Typen gibt es nur Repräsentanten des wichtigen, isolierten Typus $6 PbOPbAc_2$; weil die auf 2 Ac kommende Zahl Bleiatome nicht durch 2 geteilt werden kann, hat man kein Recht, ihn als Anhydrid von niederem Typus aufzufassen; er pafst nicht ohne weiteres in das Schema, sondern gibt Anleitung, es

[1] *Ann.* **219**, 66.

mehr zu spezialisieren. — Betreffend die Verbindungen $2PbOPbAc_2$ ist noch zu bemerken, dafs das Nitrat und Oxalat von naheliegender Formel jedoch eher als $7PbO.3PbAc_2$ zu formulieren sind: eine ähnliche komplexe Verbindung kann wohl nur als eine Art sekundäre Verbindung von einfacheren basischen Salzen aufgefafst werden, am ehesten von den zwei gewöhnlichen $PbOPbAc_2$ und $3PbOPbAc_2$, also $1(PbOPbAc_2) + 2(3PbOPbAc_2)$; eine Verbindung in der Relation 1 : 1 würde mit $2PbOPbAc_2$ identische Zusammensetzung haben; es ist daher vorläufig nicht ausgeschlossen, dafs einige Verbindungen von dieser Zusammensetzung komplex sind.

Wenn man sich darüber eine Vorstellung zu machen sucht, wie diese basischen Komplexe zusammengesetzt sind, dürften zurzeit nur zwei Möglichkeiten diskutierbar sein, entweder haben diese Komplexe eine kettenförmige Anordnung, von abwechselnden Blei- und Sauerstoffatomen durch ihre Valenzen zusammengehalten bestehend, oder sie sind nicht durch Valenzen zusammengehalten, sondern sind so entstanden, dafs der Bleiatom zur Erhöhung seiner „Elektroaffinität" um sich an seine Koordinationsplätze Gruppen PbO addiert.

Kettenformeln für basische Salze, welche natürlich von GEUTHER als die einzigen dann denkbaren Auffassungsweise der basischen Komplexe angenommen sind, sind ja nach Analogie mit organischen Verbindungen, insbesondere mit komplexen Glykolanhydriden gebildet; eine ähnliche Analogie beweist ja nichts, weil Bleihydroxyd und Glykol wenig ähnlich sind; im allgemeinen dürfte es jetzt angesehen werden, dafs Kettenformeln der organischen Chemie zugehören und für die anorganische Chemie unbedeutende Verwendung haben.

Ein Unterschied zwischen den zwei Formeln mag zuerst hervorgehoben werden; ich habe gesagt, dafs $PbOPbAc_2$ entweder als Anhydrid von $Pb\langle^{OH}_{Ac}$ oder als neutrales Salz vom Radikale $(Pb_2O)''$ aufgefafst werden kann; bei der Kettenformel tritt diese Zweideutigkeit nicht hervor, indem diese zwei Formeln identisch werden. Mit der Koordinationsformel würden sie $O\langle^{Pb.Ac}_{Pb.Ac}$ und $(PbO)Pb^{\cdot\cdot}Ac_2$ zu schreiben sein; einige Isomeren sind nun nicht bekannt, sind aber nach aller Erfahrung über unorganische Verbindungen kaum zu erwarten; es ist kaum möglich, in den einzelnen Fällen zwischen den beiden Formeln eine Wahl zu machen, der Wassergehalt kann nicht gern als entscheidend angesehen werden, ein wasserfreies Salz

kann das Anhydrid von $Pb\langle{}^{OH}_{Ac}$, ein wasserhaltiges kann kristallwasserhaltiges $(PbO)Pb^{\cdot\cdot}Ac_2$ sein. Eine ähnliche Zweideutigkeit besteht auch für $3PbOPbAc_2$, aber es ist oben gezeigt, daſs diese Körper nur dann in ein Schema gefügt werden können, wenn sie wenigstens im allgemeinen als $(Pb_2O)\langle{}^{OH}_{Ac}$ oder dessen Anhydrid aufgefaſst werden.

Es ist aber ein anderer Umstand, welcher entscheidend zugunsten der Koordinationsformel ist, nämlich das Hervortreten des Typus $6PbOPbAc_2$, welcher sich nur in diese ungezwungen fügt; während die niederen Typen gleich gut für beide Formeln passen, würde dieser höchste Typus bei der Kettenformel gänzlich isoliert und rätselhaft dastehen. Für die Beurteilung der Koordinationsformel kann man die Erfahrungen benutzen, welche ich bei den höheren Quecksilberchloriddoppelsalzen gemacht habe, wo die Verhältnisse mehr durchsichtig sind, weil nur einwertige Komplexe vorkommen und wo ich gefunden, daſs nur eine ähnliche Formel benutzt werden kann.[1] Nach der Tabelle[2] findet man für niedere Doppelsalztype der Reichtum an Repräsentanten abnehmend von $RClHgCl_2$ zu $RCl.2HgCl_2$ und weiter zu $RCl.3HgCl_2$ u. s. w.; wenn hohe Doppelsalze entstehen können, so gehören sie zu einem gewissen sehr hervortretenden, nichtüberschreitbaren Typus, der Grenztypus $RCl.6HgCl_2$ (nur bei zwei R von kleinstem Volumen $RCl.5HgCl_2$); wie ich dieses Phänomen zu erklären versucht habe, vergl. l. c. 548. Wir sehen, daſs die basischen Bleisalze ungezwungen (wiewohl wegen der Zweiwertigkeit des Komplexes nicht so eindeutig) in dieses Schema passen; zuerst mit abnehmender Frequenz Verbindungen von $Pb^{\cdot\cdot}$, $(PbO)Pb^{\cdot\cdot}$, $(PbO)_2Pb^{\cdot\cdot}$, so von letzteren durch einen groſsen Zwischenraum getrennt mehrere Verbindungen von $(PbO)_6Pb^{\cdot\cdot}$, welches also das nicht überschreitbare Grenzkomplex darstellen würde; dem Blei würde also, wenn die sauren Gruppen zur zweiten Sphäre geführt werden, die höchste Koordinationszahl 6 zuzuschreiben sein, welche ja aus irgend einer Ursache im allgemeinen so gewöhnlich ist. Diese höchsten Salze wären dann die neutralen Salze des Grenzkomplexes.

Ich mache also über die basischen Bleisalze folgende An-

---

[1] *Journ. prakt. Chem.* [2] **66**, 540 u. f.
[2] l. c. 529.

nahmen, welche wohl mutatis mutandis auf die basischen Salze anderer Metalle übertragbar sind. Sie sind Verbindungen von zweiwertigen basischen Radikalen entweder mit zwei Äquivalenten Säureradikal $R^{II}Ac_2$ oder mit einem Äquivalent Säureradikal und einer Hydroxylgruppe (oder Anhydrid hiervon) $R^{II}\langle{}^{OH}_{Ac}$ $\left(\begin{matrix} R^{II}Ac \\ >O \\ R^{II}Ac \end{matrix}\right)$. Diese Radikale bestehen entweder aus einem isolierten Bleiatom oder aus einem Bleiatom, welcher um sich an seine Koordinationsplätze Gruppen PbO addiert hat; das Blei tritt hier mit der höchsten Koordinationszahl 6 auf. Betreffend die Wahrscheinlichkeit, dafs Verbindungen von den verschiedenen Radikalen eine solche Konzentration erreichen können, dafs sie als reine Phase existieren können, gelten ähnliche Regeln, wie die von mir für höhere Quecksilberchloriddoppelsalze gefundenen, indem die niederen Radikale um so schwächer repräsentiert sind, je mehr PbO sie enthalten: können dagegen hohe komplexe Salze überhaupt entstehen, sind es nur Verbindungen des Grenzkomplexes, welche angetroffen werden (nur neutrale Salze $R^{II}Ac_2$). Übrigens existieren zuweilen auch sehr komplexe Salze, welche als sekundäre Verbindungen zwischen einfacheren basischen Salzen anzusehen sind.

Upsala, Universitätslaboratorium, Dezember 1903.

Bei der Redaktion eingegangen am 28. Dezember 1903.

Über die Sauerstoffentwickelung aus dem Cuprimetaborat.

Von

W. Guertler.

Dampft man die Lösung von 1 Molekül Kupfernitrat mit 2 Molekülen Borsäurehydrat ein und schmilzt das gewonnene, blau bis grün gefärbte Produkt im Platintiegel zusammen, so erhält man, wenn die Temperatur nicht über 950° gesteigert wird, schöne blaue Kristallnadeln, zwischen denen sich braun gefärbte Substanz befindet.

Zur Analyse wurden die blauen Kristalle staubfein zerrieben, in starker Salzsäure am Rückflufskühler gelöst, die Lösung verdünnt und Schwefelwasserstoffgas durchgeleitet. Das gefällte Schwefelkupfer wurde als Kupfersulfür nach bekannter Methode gewogen. Im Filtrat wurde der Schwefelwasserstoff durch einen Luftstrom entfernt und in dem mit Hilfe von Methylorange neutralisierten Filtrat die Borsäure unter Zusatz von Glyzerin und Phenolphthaleïn titriert.[1]

Die Resultate der Analyse stimmen auf die Formel des Metaborats CuB_2O_4:

	Berechnet:	Gefunden:	
CuO	53.21	53.37	53.56 %
B_2O_3	46.79	46.92	46.66
	100.00	100.29	100.12 %

Die Eigenschaften des kristallisierten Cuprimetaborats sind folgende:

Die blauen Kristallnadeln sind doppelbrechend. Die Auslöschungsrichtung ist der Längsachse derselben parallel. Sie besitzen die Härte des Korundes. Ihr spez. Gew. beträgt 3.859 ± 0.003 (im Pyknometer bestimmt). Auf die Kristalle wirken kalte verdünnte Mineralsäuren, auch Flufssäure nicht ein. Heifse konzentrierte Salzsäure löst das staubfein zerriebene Pulver langsam auf. Natronlauge und Schwefelalkali wirken nicht ein; sehr langsam wirkt geschmolzenes Kaliumbisulfat und Natriumkaliumkarbonat.

[1] Über die titrimetrische Bestimmung der Borsäure, vergl. Classen, Ausgew. Methoden d. analyt. Chem. II, S. 595.

Schmilzt man das Cuprimetaborat CuB_2O_4 vorsichtig und schreckt es dann ab, so kann man es als tiefschwarzes, nur in ganz feinen Splitterchen tiefdunkelgrün durchscheinendes, sehr hartes Glas erhalten, welches Fensterglas und sogar die oben beschriebenen blauen Kristalle ritzt.

Von chemischen Reagenzien wird dieses Glas viel leichter angegriffen als das kristallisierte Präparat. Es löst sich, gepulvert, in verdünnten Säuren schnell in der Kälte, wird von Kalilauge merklich und von Schwefelalkalien sogar sehr energisch angegriffen. Das spezifische Gewicht des Glases ist bedeutend geringer (es beträgt 3.61 ± 0.06) als das der kristallisierten Modifikation, doch läfst es sich nicht exakt bestimmen, weil, wie weiter unten gezeigt werden wird, das CuB_2O_4 bei der Darstellung stets mehr oder weniger oxydulhaltig erhalten wird.

Das Cuprimetaborat erhält man leichter, wenn man Kupfernitrat mit einem beliebigen Überschufs von Borsäure zusammenschmilzt. Alsdann teilt sich die Schmelze in zwei Schichten, die nach dem Erkalten scharf voneinander getrennt sind.[1]

Die obere Schicht ist dann ein trübes, grünliches Glas, das sich in Wasser klar und farblos auflöst, nur unter Zurücklassung eines sehr geringen Bodensatzes, der weniger als 0.01 % der zur Probe verwendeten Menge beträgt. Die Färbung des grünlichen Glases rührt offenbar von kleinen Tröpfchen einer Lösung von Borsäure in dem Kupferborate her, die bei hoher Temperatur in der Borsäure gelöst waren und sich bei der Abkühlung ausgeschieden haben.

Die untere Schicht besteht nach kurz andauernder Schmelzung fast ausschliefslich aus blauen Kristallen des Metaborats. Je länger die Schmelzung andauert und je höher die Temperatur ist, desto mehr bildet sich eine gelbrote amorphe Masse. Dabei tritt, wenn die Temperatur etwa 1000° beträgt, eine stürmische Gasentwickelung ein. Die Gasperlen bilden sich in grofser Menge in der unteren Schicht und perlen durch die obere hindurch. Das entweichende Gas erweist sich als Sauerstoff.

[1] Die Eigentümlichkeit im Schmelzflufs in zwei Schichten zu zerfallen, zeigen nach meinen Untersuchungen auch die borsauren Schmelzauflösungen zahlreicher anderer Oxyde, so die von CaO, BaO, SrO, MgO, ZnO, CdO, FeO, NiO, CoO, MnO, Mn_2O_3, Ce_2O_3, La_2O_3, Nd_2O_3, Pr_2O_3, Sa_2O_3, Gd_2O_3. Die unteren Schichten (das betr. Borat) sind in manchen Fällen glasklar in anderen kristallinisch und enthalten dann zwischen den Kristallen freie Borsäure.

Die reinen blauen Kristalle des Cuprimetaborats CuB_2O_4, beginnen bei etwa 875 ± 10^0 erhebliche Mengen Sauerstoff abzugeben. Bald darauf tritt bei weiterer Erhitzung Schmelzung ein und man sieht deutlich, wie in der gebildeten Flüssigkeitschicht die Blasen sich bilden und aus ihr entweichen. Der Schmelzpunkt liegt etwa bei 970^0, doch läfst er sich nicht genau feststellen, da mit der Zeit durch Zersetzung der Verbindung der Schmelzpunkt derselben erniedrigt wird. Treibt man die Erhitzung so weit, bis die Gasentwickelung ein Ende erreicht, so verliert die angewendete Substanz 5.28 $^0/_0$ ihres Gewichtes. Zur Kontrolle wurde eine abgewogene Menge der Substanz in ein Platinschiffchen und dieses in ein Platinrohr gebracht, welches in einem elektrischen Ofen erhitzt wurde. Durch das Rohr wurde ein kontinuierlicher Strom trockener Kohlensäure geleitet, welcher das aus dem Kupferborat entwickelte Gas mit fortführte. Das entweichende Gasgemisch wurde zur Beseitigung der Kohlensäure über 50 $^0/_0$iger Kalilauge aufgefangen und dann in eine Gaspipette mit alkalischer Lösung von Pyrogallol übergetrieben. Dort wurde das Gas vollständig absorbiert. Die Menge des Sauerstoffs betrug nach dieser Bestimmung 5.31 $^0/_0$.

Löst man den Rückstand, den man durch die Sauerstoffabspaltung aus dem Cupriborat erhielt, in einer angesäuerten Lösung von Ferrisulfat und titriert mit Kaliumpermanganat, so findet man, dafs zur Oxydation des Glührückstandes 5.41 $^0/_0$ Sauerstoff, bezogen auf die Menge des ursprünglichen Cupriborats, nötig sind. Berechnet man die Menge Sauerstoff, die aus 100 Teilen des Cupriborats frei werden würde, falls dessen Kupferoxyd quantitativ in Oxydul überginge, so findet man 5.35 $^0/_0$.

Der Rückstand, den man nach der Zersetzung des Cuprimetaborats erhält, besteht aus zwei Schichten, deren obere wieder grünliches Borsäureglas ist; die untere besteht aus feinen braunen Kristallen mit grünem Oberflächenschimmer, die in Borsäureanhydrid eingebettet sind und nach Behandeln mit Wasser rein hinterbleiben. Die Menge der durch Wasser ausziehbaren Borsäure beträgt zwei Drittel der im ursprünglichen Cupriborat enthaltenen.

Der zuletzt nach dem Ausziehen mit Wasser hinterbleibende Rückstand ist ein Cuprosesquiborat $3Cu_2O.2B_2O_3$, wie aus der folgenden Analyse hervorgeht. Dieselbe (I) wurde in derselben Weise wie die des Cuprimetaborats ausgeführt.

Eine zweite Portion (II) wurde in mit Schwefelsäure angesäuerter

Ferrisulfatlösung unter Luftabschlufs gelöst, die Lösung mit Kaliumpermanganat titriert, und daraus die Menge des als Oxydul vorhandenen Kupfers berechnet.

	Berechnet:	Gefunden: I	Gefunden: II
Cu_2O	75.37	75.69	75.72 %
B_2O_3	24.63	24.39	—

Um die Gleichung, nach der sich die Zersetzung des Cuprimetaborats bei 950—1000° vollzieht, zu bestimmen, wurden folgende Analysen ausgeführt. Das Cuprimetaborat wurde bis zum Aufhören der Gasentwickelung geschmolzen und dann der Gewichtsverlust als Sauerstoff in Anrechnung gebracht. Der Rückstand wurde so lange mit siedendem Wasser behandelt, bis die in freiem Zustande vorhandene Borsäure sich völlig herausgelöst hatte. Dieselbe wurde dann wie oben titriert. Der zurückbleibende Rest wurde gewogen und wie oben analysiert.

Folgende Gleichung:

$$6CuB_2O_4 = 3Cu_2O.2B_2O_3 + 3O + 4B_2O_3$$

gibt eine gute Übereinstimmung mit den Analysen.

	Berechnet:	Gefunden:
$3Cu_2O.2B_2O_3$ darin:	63.45	63.74 %
Cu_2O	47.86	48.21
B_2O_3	15.59	15.53
frei ausgeschiedene B_2O_3	31.20	31.39
Sauerstoff	5.35	5.28
	100.00	100.12 %

Das resultierende Cuproborat enthält demnach pro Atom Kupfer nur ein Drittel so viel Borsäure, als das ursprüngliche Cupriborat. Trägt man diesem Umstande Rechnung, indem man von vornherein von einem Gemisch ausgeht, das 3 Moleküle Kupfernitrat auf 2 Moleküle Borsäurehydrat enthält und erhitzt bis zur vollzogenen Reduktion, so gelangt man zu demselben Cuproborat.

Direkt aus Kupferoxydul und Borsäure ist das analysierte Cuproborat nicht zu erhalten. Dampft man nämlich Kupferhydrooxydul mit mehreren (3—5) Äquivalenten Borsäurehydrat ein und glüht die Masse, so schmilzt sie zwar zu einer anscheinend homogenen Flüssigkeit, die aber nach dem Abkühlen einer rotgelbe Masse von

muscheligem Bruch bildet, welche in Berührung mit Wasser sehr schnell in ein feines amorphes rotgelbes Pulver zerfällt, das neben Kupferoxydul nur 2.87—2.60 % B_2O_3 enthält. Es ist deshalb anzunehmen, daſs eine Verbindung von Kupferoxydul mit Borsäure nur im Augenblick des Freiwerdens seiner Komponenten sich zu bilden vermag.

Die Fähigkeit des Cuproborats, Sauerstoff zu entwickeln, findet sich auch bei Kupferoxyd selbst wieder. Nach DEBRAY und JOANNIS[3] gibt dieses im Vakuum schon bei Dunkelrotglut Sauerstoff ab. Bei etwa 1050° erreicht die Dissoziationsspannung 56 mm, und steigt von dieser Temperatur an sehr rasch. Bei etwa 1200° beträgt sie ungefähr 1 m und gleichzeitig schmilzt das Kupferoxyd. Wird die Versuchstemperatur niedriger gewählt, als der Schmelzpunkt des CuO ist, so bleibt die Dissoziationsspannung konstant bis alles Kupferoxyd in Kupferoxydul umgewandelt ist.

Die Sauerstoffentwickelung aus dem Cuprimetaborat ist beim Schmelzpunkt desselben (gegen 970°) so lebhaft, daſs der Gleichgewichtsdruck des Sauerstoffs wohl bedeutend höher ist als bei derselben Temperatur der über dem Kupferoxyd.

Herrn Professor TAMMANN spreche ich für seinen stets bereitwilligst erteilten Rat und Beistand meinen herzlichsten Dank aus.

[3] *Compt. rend.* 99, 583.

Göttingen, Institut für anorganische Chemie der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 11. Januar 1904.







RETURN TO → CHEMISTRY LIBRARY
100 Hildebrand Hall 642-3753

LOAN PERIOD 1 7 DAYS	2	3
4 ONE	5 DAY	6 USE

ALL BOOKS MAY BE RECALLED AFTER 7 DAYS
Renewable by telephone

DUE AS STAMPED BELOW

UNIVERSITY OF CALIFORNIA, BERKELEY
FORM NO. DD5, 3m, 12/80 BERKELEY, CA 94720



123028

QD1
Z37
V.38

